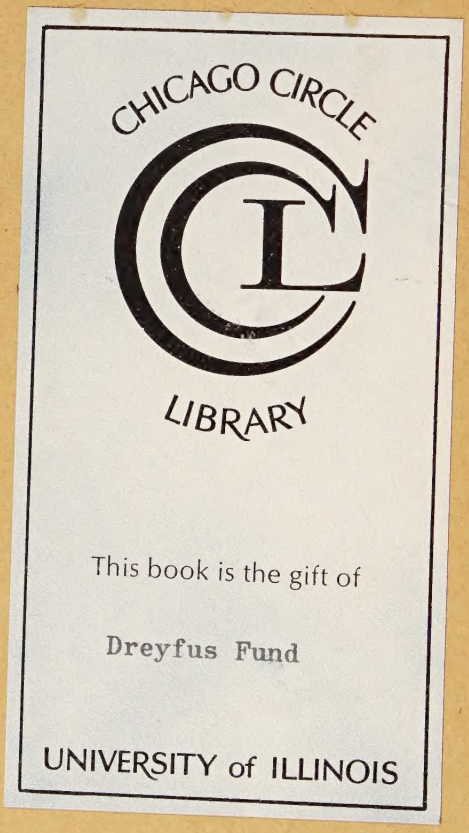
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



ANNALES
DE CHIMIE

QD
1
A716
ser. 12
v. 9
1954
PER

DOUZIÈME SÉRIE

des ***ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE***

ANNALES

DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE et P. LEBEAU

TOME 9

— 1954 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/annales-de-chimie-science-des-materiaux_1954_9

INDANONES DIARYLÉES EN 2 ET DÉRIVÉS
PHÉNOMÈNES DE TRANSPOSITION (*)

Par Michel VAILLANT

INTRODUCTION

Ch. Dufraisse a désigné sous le nom de photooxydes des corps formés par addition d'une molécule d'oxygène sous l'influence obligatoire de la lumière, et il a montré que la condition nécessaire imposée à la structure des composés photooxydables était la présence d'un système diénique. Jusqu'ici, les photooxydes décrits sont ceux de diènes cycliques : l'oxygène s'y place alors en « pont » aux extrémités du diène, ce qui explique le nom de peroxydes transannulaires donné parfois aux photooxydes. Lorsque le diène est situé dans un mésocycle acénique, le photooxyde peut devenir thermiquement dissociable.

Les diènes, auxquels a été reconnue la photooxydabilité, appartiennent exclusivement à des cycles hexagonaux, à l'exception du diphénylisobenzofuranne (1) où le système actif est pentagonal. Ainsi se justifie l'intérêt manifesté, mais en vain, par de nombreux auteurs pour certains diènes pentagonaux comme le bis diphényl-1.3 isoindénylidène, I, dont la formule est celle qui avait été d'abord attribuée au rubrène, II. Récemment, S. Ecary (2) n'a pas pu atteindre la diphényl-1.3 isoindénone, IV, à cause de l'autoxydation du cétol III. Prévenu de cette influence néfaste du carbonyle en 2, on

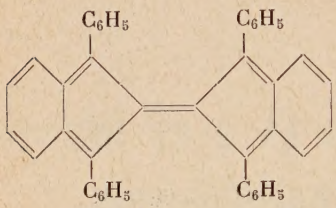
---

(*) Thèse présentée le 4 mars 1952 à la Faculté dss Science de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur.

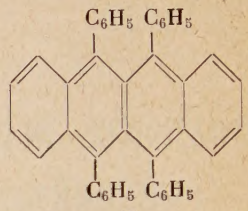
Ann. de Chim., 12e série, t. 9 (Janvier-Février 1954).

ication périodique bimestrielle.

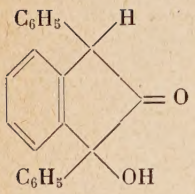
s'est proposé ici d'aboutir aux isoindènes de type VI, en déshydratant les indanols V dont le sommet 2 est bloqué par deux substituants



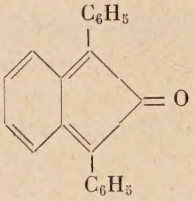
I



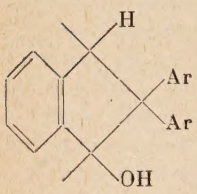
II



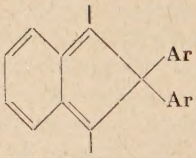
III



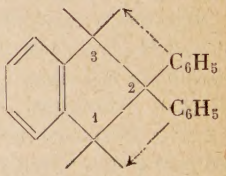
III



V



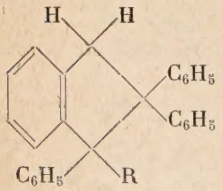
VI



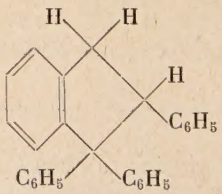
LXIX

inertes, deux phényles ou un diphénylène. Ces isoindènes VI n'ont pas été obtenus, car la déshydratation des indanols V s'effectue avec transposition en une structure indénique ordinaire.

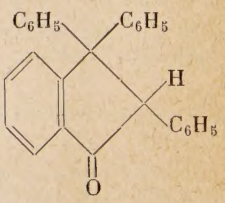
La constitution des produits de ces réarrangements a été délicate à établir, parce que les termes de référence eux-mêmes sont incertains. Il a fallu démontrer qu'un prétendu triphényl-1.2.2 indanol, XV*a*,



XV*a* R = OH
XVI R = OCH_3
XXXVII R = H



XL



XXXIII

était, en réalité, l'éther méthylique XVI de ce carbinol et qu'un triphényl-1.2.2 indane, XXXVII, dont l'auteur avait pourtant déjà jugé utile de présenter deux synthèses différentes, était, en fait, le triphényl-1.1.2 indane, XL. Même quand la formule d'un produit est correcte, ses constantes physiques ont parfois besoin d'être rectifiées. La concordance complète avec les données de la littérature n'a pas toujours été estimée suffisante et la prudence a obligé alors à apporter des preuves supplémentaires, comme pour la triphényl-2.3.3 indanone, XXXIII.

Les phénomènes de transposition, garantis par ces précautions, sont assez inattendus vis-à-vis des formes ordinaires de la migration rétropinacolique. En fait, une analyse détaillée des différents mécanismes ioniques possibles montre que ces anomalies sont parfaitement compatibles avec la théorie classique. Mieux encore, les isoindènes VI, considérés comme produits intermédiaires de ces transpositions, se trouvent exclus : ils n'auraient pas d'existence, même transitoire. Ces considérations ont donc l'utilité de montrer qu'il reste peu d'espoir d'atteindre par des réactions de déshydratation transannulaire, la structure orthoquinoïde VI, encore inconnue. Une dernière conséquence, paradoxale de prime abord, est l'application de ces réarrangements à certains problèmes de constitution. Finalement, les phényles géminés du squelette diphényl-2.2 indanique, LXIX, auront migré indifféremment, soit sur le sommet 1 par l'intermédiaire des indanols précédents, soit sur le sommet 3 par l'intermédiaire de dérivés bromés.

Des difficultés expérimentales auxquelles cette étude s'est heurtée dès le début, on signale seulement ici que les acides phényl-3 propioniques, destinés à être cyclisés en indanones diarylées en 2, ne sont pas faciles à libérer de leurs esters. C'était prévisible, puisque ces acides portent un carbone quaternaire en α ; mais ce qui a surpris dans cette saponification, c'est que les sels sont hydrolysables, exactement comme ceux des acides faibles. On établit que, contrairement aux affirmations de certains auteurs dans des cas analogues, la faiblesse de ces acides n'est qu'une apparence, due à un défaut de solubilité dans l'eau. On définit alors un pK vrai, qui a été confirmé, dans un autre laboratoire, par des mesures appropriées.

L'ensemble de ces résultats est présenté en quatre chapitres :

I. — Acides phényl-3 propioniques diarylés en 2.

II. — Indanones et indanols diarylés en 2.

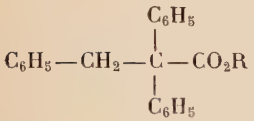
III. — Déshydratation des indanols diarylés en 2.

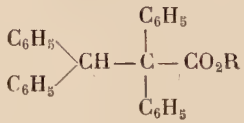
IV. — Etude théorique des réarrangements en indènes.

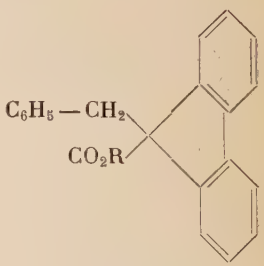
CHAPITRE PREMIER

ACIDES PHÉNYL-3 PROPIONIQUES DIARYLÉS EN 2

Pour parvenir aux indanols-1, dont le sommet 2 est bloqué en vue de la déshydratation transannulaire en isoindènes, une synthèse simple consiste à réduire ou phényler les indanones-1, dont le sommet 2 soit déjà occupé par des substituants géminés. Pour préparer une telle indanone, il suffit de cycliser, par acylation interne du genre Friedel-Crafts, l'acide phényl-3 propionique correspondant, disubstitué en 2 : l'acide triphényl-2.2.3 propionique, VII*c*, pour la diphényl-2.2 indanone-1, X*a* ; l'acide tétraphényl-2.2.3.3 propionique, VIII*c*, pour la triphényl-2.2.3 indanone-1, X*b* ; l'acide diphénylène-2.2 phényl-3 propionique, IX*b*, pour la diphénylène-2.2 indanone-1, XI.



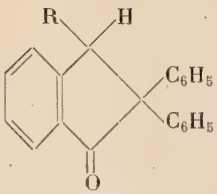


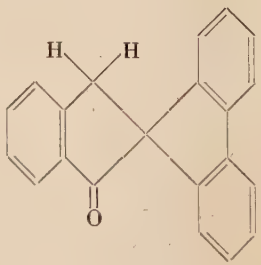


VII*a* R = $CH_2-C_6H_5$
VII*b* R = CH_3
VII*c* R = H

VIII*a* R = $CH_2-C_6H_5$
VIII*b* R = CH_3
VIII*c* R = H

IX*a* R = C_2H_5
IX*b* R = H





X*a* R = H
X*b* R = C_6H_5

XI

Les phényl-3 propionates portant en α deux phényles ou un diphénylène ont été déjà décrits (3) (4) (5) : ils s'obtiennent en condensant le chlorure de benzyle ou le bromure de benzhydryle sur les dérivés sodés en α de diphényl- ou diphénylène-acétates. Le dérivé métallique du diphénylène-acétate se forme plus facilement que celui du diphénylacétate ; cette remarque concorde avec le fait bien connu que l'hydrogène est plus aisément remplacé par un métal, dans le fluorène que dans le diphényl-méthane.

Quand ces propionates sont saponifiés en acides, la différence entre les esters portant en α deux phényles ou un diphénylène s'accentue encore : on parvient sans peine à l'acide diphénylène-2.2 phényl-3 propionique, IX*b* (5), mais les deux acides diphényl-2.2 propioniques sont difficiles à libérer de leurs esters. On signale que l'acide triphényl-2.2.3 propionique, VII*c*, avait été déjà obtenu (3) à partir du propionate de benzyle correspondant, alors que l'acide tétraphényl-2.2.3.3 propionique, VIII*c*, n'était pas connu. Certes la lenteur de ces saponifications était attendue. C'est le cas général des acides portant un carbone quaternaire en α, comme l'acide pivalique. Mais les phénomènes observés ici méritent d'être analysés avec soin, au moins pour attirer l'attention sur ce que la saponification, réaction pourtant banale, manque encore d'explication parfaitement cohérente.

Exposons d'abord les faits expérimentaux. En premier lieu, une grande concentration en ions $OH^{\ominus}$ est nécessaire. Ensuite, les esters méthyliques sont insensibles aux conditions qui agissent sur les esters benzyliques. Enfin, les sels de ces acides tri- et tétra-phényl-propioniques sont partiellement hydrolysés et, même en solution aqueuse aussi fortement alcaline que le mélange réactionnel étendu d'eau en fin de saponification, une fraction notable précipite sous forme d'acide libre.

Outre ces caractères communs, chacune des deux saponifications examinées présente encore une difficulté particulière. Avec l'ester tétraphényl-2.2.3.3 propionique, VIII*a*, il faut tenir compte de la décarboxylation, qui engendre du tétraphényl éthane symétrique. Quant au triphényl-2.2.3 propionate de benzyle, VII*a*, il subit une alcoolyse dans la potasse méthanolique, qui le transforme partiellement en triphényl propionate de méthyle, VII*b*. On mentionne que cette transestérification n'a pas lieu dans la potasse éthanolique.

Pour interpréter l'ensemble de ces observations, on rappelle que la saponification, ou plus généralement l'alcoolyse alcaline, est une réaction de substitution nucléophilique d'ordre 2. Négligeant le complexe intermédiaire encore mal connu, on écrit, alors, l'équilibre :

$$R-CO-OR' + R''O^{\ominus} \rightleftarrows R-CO-OR'' + R'O^{\ominus}$$

où R′ et R″ peuvent désigner ici : H, CH_3, C_2H_5 ou $C_6H_5 — CH_2$. D'après cette équation, un excès de $R''O^{\ominus}$ doit favoriser la formation de $R — CO — OR''$. On pourrait songer aussi à invoquer les forces relatives des bases $R''O^{\ominus}$ et $R'O^{\ominus}$ pour expliquer leurs déplacements mutuels. Si on se réfère à un classement d'acides très faibles, comme le sont les alcools ROH (6), leurs bases conjuguées qui sont inversement très fortes, se succèdent en croissant dans l'ordre suivant :

$$HO^{\ominus} < CH_3O^{\ominus} < C_2H_5O^{\ominus} = C_6H_5CH_2O^{\ominus}.$$

Malheureusement pour cette théorie, c'est justement l'opposé qui se produit : l'ion hydroxyle, $HO^{\ominus}$, ne devrait pas agir sur les esters, et pourtant la saponification a lieu ; l'ion méthylate, $CH_3O^{\ominus}$, devrait être le dernier à provoquer la transestérification, et cependant il remplace bien l'ion benzyloxyle, $C_6H_5 — CH_2O^{\ominus}$.

A la vérité, dans le cas particulier de $HO^{\ominus}$, on peut introduire un fait nouveau : l'acide formé, $RCO_2R'' = RCO_2H$, serait transformé irréversiblement en l'ion $RCO_2^{\ominus}$, et la réaction serait rendue complète en sa faveur. Mais l'alcool méthylique persiste à faire exception. On peut seulement remarquer que l'inertie des tri- et tétraphénylpropionates de méthyle et la transestérification en ces esters ne sont qu'un seul aspect de la même singularité : l'équilibre paraît totalement déplacé vers ces esters méthyliques. Il est utile de rappeler à ce propos que le méthanol présente aussi une vitesse et une limite d'estérification (7) supérieures à celles de tous les alcools primaires : cette place est encore surprenante, puisque à partir de l'alcool éthylique, ces mêmes quantités croissent régulièrement avec la longueur de la chaîne.

Si l'influence de l'alcoyle sur les propriétés des esters demeure obscure, par contre, le rôle de l'acyle, tri ou tétra-phénylpropionyle, paraît plus simple. Il suffirait de remarquer que le carbone en α est quaternaire et chargé de groupements volumineux. Mais on pourrait attendre de cette accumulation d'aryles à caractère négativant un renforcement de l'acidité analogue à celui que provoquent, par exemple, des atomes de chlore dans les acides chloracétiques. Il est donc paradoxal que les acides tri- et tétra-phénylpropioniques se comportent comme des acides très faibles, dont les sels sont hydrolysables. Pour étudier ces acides, que l'on peut appeler aussi benzyl- et benzhydryldiphényl acétiques, il est sans doute intéressant d'examiner, en comparaison, les propriétés connues déjà, de la série des acides

phényl acétiques simples et plus spécialement de l'acide triphénylacétique qui possède, lui aussi, un carbone quaternaire en α. En saponifiant par une quantité équimoléculaire de potasse, dans le méthanol à 25°, les mono-, di-, et tri-phényl-acétate de méthyle, Gyr (8) trouve que les constantes de vitesse rapportées à celle de l'acétate de méthyle, ont pour valeurs respectives :

$CH_3 — CO_2CH_3$	1
$C_6H_5CH_2 — CO_2CH_3$	2
$(C_6H_5)_2CH — CO_2CH_3$	0,25
$(C_6H_5)_3C — CO_2CH_3$	0.

L'auteur vérifie que ce dernier ester demeure inaltéré après 5 heures de reflux aux mêmes concentrations, ou après 1 heure de reflux avec la quantité double de potasse.

On voit que le phényle agit d'abord dans le sens favorable que laissait prévoir son effet inductif (— I). Mais, dès le deuxième phényle, et, *a fortiori*, pour le troisième, cette influence est masquée par l'encombrement stérique. Cela se rapproche beaucoup des résultats expérimentaux détaillés plus haut, mais ce ne sont encore que les constantes de vitesse d'une réaction particulière. Il serait erroné d'en induire un classement des forces réelles des acides phénylacétiques, car la force d'un acide est définie uniquement par la constante de son équilibre de dissociation, ou, plus exactement, de son équilibre avec le solvant, qui est, en général, l'eau.

Ici, les constantes d'équilibre dans l'eau croissent, en effet, régulièrement avec le nombre de phényles substituants. Jenkins, par exemple, indique (9) :

CH_3CO_2H	$K \times 10^5 = 1{,}75$	$pK = 4{,}75$
$C_6H_5CH_2CO_2H$	4,88	4,31
$(C_6H_5)_2CHCO_2H$	11,55	3,94

Malheureusement, l'acide triphénylacétique n'a pu être soumis aux mêmes mesures à cause de son insolubilité. Jenkins lui attribue une valeur numérique ($K \times 10^5 = 25$) plus élevée que les précédentes, en extrapolant assez dangereusement une formule empirique. Or, à s'en tenir à certaines apparences expérimentales, la présence du troisième phényle n'augmenterait pas du tout l'acidité, mais, au contraire, la ferait tomber brusquement à une valeur minime : en effet, l'acide triphénylacétique semble très faible, puisque ses sels sont hydrolysables (10).

Il y a là une évidente contradiction, qui n'est résolue qu'à l'aide

de la notion de pK apparent. C'est la très faible solubilité de l'acide en liqueur alcaline qui perturbe l'équilibre de dissociation, comme l'avait pressenti Gordon Rule (11). Sans recourir à l'équation du produit de solubilité, il suffit de tenir le raisonnement simplifié suivant : par hypothèse, l'acide ne se dissout qu'en proportion infime ; par suite, même au cas de dissociation intégrale, il ne fournira d'anions qu'en très petite concentration, pas plus que n'en donnerait un acide faible. C'est ce pK apparent, qui se manifeste seul dans la pratique ; mais il ne peut être appliqué sans discernement à un problème de structure, où il conduirait à des conclusions fausses.

En réalité, si, par un subterfuge quelconque, on réussit à faire entrer cet acide en solution, les propriétés normales attendues se manifestent. Ainsi, dans des mélanges cellosolve-eau, on n'a aucune difficulté à doser de tels acides. De façon plus précise, G. Charlot et Mme C. Bertin (12) ont élaboré une méthode qui permet d'extrapoler le pK vrai dans l'eau, à partir de mesures effectuées dans divers mélanges acétone-eau. Mme C. Bertin a eu l'extrême obligeance d'examiner les acides qui nous intéressent et nos exceptions sont alors rentrées dans la règle (tableau I).

TABLEAU I

	pK	Proportion minimum d'acétone (concentration 10^{-2} M)
$CH_3-CH_2CO_2H$	$4{,}87$	(13)
$C_6H_5CH_2-C(C_6H_5)-CO_2H$	$4{,}65$	(13)
$C_6H_5CH_2-CH_2-C(C_6H_5)_2-CO_2H$	$4{,}5$	50 o/o
$(C_6H_5)_2CH-C(C_6H_5)-CO_2H$	$4{,}5$	50 o/o
$C_6H_5CH_2-C(C_6H_4-C_6H_4)-CO_2H$	$3{,}9$	20 o/o

L'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique a été examiné aussi, car, à l'inverse des deux acides précédents, il se prépare sans difficulté. On constate effectivement, qu'il est à la fois plus fort et plus soluble que les deux acides diphénylés en 2. Néanmoins la différence ne paraît pas telle qu'elle suffise à rendre compte de la surprenante facilité de formation de cet acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique. On ne peut invoquer non plus une diminution notable de l'en-

combrement stérique : sur des modèles géométriques de Stuart, la libre rotation du carboxyle est à peine moins gênée pour l'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique que pour l'acide triphényl-2.2.3 propionique.

Partie expérimentale.

A. — *Acides diphénylacétique et fluorène carboxylique-9. Leurs esters.*

Le produit de départ est l'acide benzilique, qui constitue ainsi la matière première de l'ensemble du travail : par réduction (14), on passe à l'acide diphénylacétique, tandis que par action du chlorure d'aluminium (15), on arrive à l'acide fluorène carboxylique-9.

L'estérification des acides diphénylacétique et fluorène carboxylique-9 par l'alcool méthylique ou éthylique, avec une trace d'H_2SO_4, est aisée, si l'on entraîne l'eau formée par distillation azéotropique du mélange ternaire avec le benzène.

Le diphénylacétate de benzyle est préparé par l'intermédiaire du chlorure d'acide : contrairement aux indications publiées (3), on verse l'alcool benzylique sur le chlorure d'acide, et non l'inverse, car le chlorure d'acide cristallise à la température ambiante ($F_{lit.}$ (16) 56°). De plus, une décoloration au noir (C. E. C. A.) purifie suffisamment le produit brut, sans qu'il soit besoin d'une distillation.

B. — *Acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique.*

Phényl-3 diphénylène-2.2 propionate d'éthyle, IX*a*, $C_{23}H_{20}O_2$. — La méthode indiquée par Wislicenus et Mocker (5) donne encore d'excellents résultats quand le potassium est remplacé par le sodium, et l'atmosphère inerte d'hydrogène par de l'azote.

A 0,1 g. de sodium pesé avec les précautions ordinaires, on ajuste exactement 10 fois le poids de diphénylène acétate d'éthyle (1,0 g.), ce qui laisse un très léger excès de sodium. On dissout cet ester dans 30 cm³ d'éther anhydre et, après avoir purgé d'air tout l'appareil, on ajoute le sodium. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, quelques gouttes d'alcool absolu font disparaître complètement le métal en excès (1 heure).

On verse alors une solution de 0,6 g. environ de chlorure de benzyle dans 3 cm³ d'éther anhydre et chauffe à reflux pendant 2 heures.

Après les traitements usuels, le produit brut est lavé par broyage sous alcool. Aiguilles (alcool). $F_{inst.}$ 90° ($F_{litt.}$ (5) 90°-91°). Poids obtenu : 1,0 g. Rendement : 70 o/o.

Remarque. — L'eau d'hydrolyse, qui est alcaline, libère par acidification, de l'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique (F. : 201°-202° après purification).

Acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique, IX*b*, $C_{21}H_{16}O_2$. — La saponification à température ambiante, dans la potasse éthylique de l'ester précédent est achevée en moins d'une heure. Après les traitements ordinaires, le produit lavé présente déjà le point de fusion du produit recristallisé (alcool). $F_{inst.}$ 202° ($F_{litt.}$ (5) 201°-202°). Rendement : 75 o/o.

Chlorure $C_{21}H_{15}OCl$. — On traite 1 g. d'acide par 0,6 cm³ de $SOCl_2$ pur, en chauffant progressivement durant une heure de façon à terminer par un léger reflux. Après refroidissement, on chasse sous vide à température ambiante le chlorure de thionyle en excès. Puis, quelques gouttes d'éther de pétrole amorcent la cristallisation et facilitent l'élimination des dernières traces de $SOCl_2$ à l'aide d'une deuxième mise sous vide à 60°. Prismes courts (ligroïne 80°-100°). $F_{inst.}$ 114°-115°. Masse moléculaire : trouvée [Acidimétrie, dans un mélange acétone (1 partie), eau (2 parties) ; indicateur : phtaléine du phénol, peu sensible au changement de constante diélectrique du solvant (17)] 325 ; calculée : 318,79.

Le chlorure se dissout facilement dans une solution de carbonate de sodium environ 10 o/o.

C. — *Acide triphényl-2.2.3 propionique.*

Triphényl-2.2.3 propionate de benzyle, VIII*a*, $C_{28}H_{24}O_2$. — On pèse rapidement 2 g. environ d'amidure de sodium, de titre connu (teneur supérieure à 80 o/o), et verse immédiatement dans 25 cm³ d'éther anhydre. Le poids de diphényl-acétate de benzyle (environ 10 g.) est ajusté à la quantité réelle d'amidure pur. Après trois heures de chauffage à reflux, on ajoute au dérivé sodé formé une solution de chlorure de benzyle (environ 4 g.) dans 10 cm³ de benzène anhydre. On chauffe encore une demi-heure, puis concentre au volume moitié et, versant à nouveau 10 cm³ de benzène, on continue le chauffage à reflux pendant quatre heures.

Après hydrolyse, le produit est extrait à l'éther et lavé au carbonate pour achever d'éliminer l'acide diphényl-acétique, provenant d'une réaction incomplète. On chasse le solvant, puis l'alcool benzylique présent dans l'huile résiduelle, par un chauffage à 150° sous vide durant une demi-heure. Le produit brut est lavé par broyage

sous alcool. Aiguilles (alcool). $F_{inst.}$ 85° ($F_{litt.}$ (3) 85°). Poids obtenu : 9,0 g. Rendement : 70 o/o.

Acide triphényl-2.2.3 propionique, VIIc, $C_{21}H_{18}O_2$. — 20 g. environ de potasse non carbonatée sont broyés sous 75 cm³ d'alcool éthylique. On y dissout 10 g. de triphényl propionate de benzyle et chauffe trois heures à reflux.

Comme l'extraction à la soude de cet acide est laborieuse, on ne jette pas le mélange réactionnel sur un grand excès d'eau. On élimine l'alcool benzylique formé, par entraînement à la vapeur : le condensat est d'abord limpide, puis trouble, et enfin limpide à nouveau, ce qui marque la fin de l'opération. Dans le ballon, une huile brune surnage au-dessus de la phase aqueuse jaune. Cette huile, séparée par décantation, est de l'acide libre ; il finit par se dissoudre complètement dans le carbonate de sodium environ 10 o/o, ajouté par fractions successives de 100 cm³. Toutes les portions aqueuses rassemblées sont acidifiées et le précipité est essoré après un repos d'une nuit. Tablettes (benzène). $F_{inst.}$ 131°-132° ($F_{litt.}$ (3) 132°-133°). Poids obtenu : 6,5 g. Rendement : 85 o/o.

Masse moléculaire : trouvée [acidimétrie dans un mélange cellosolve-eau en parties égales ; indicateur : phtaléine du phénol] 318 ; calculée 302,35.

Remarque sur la transestérification. — Si l'on opère dans la potasse méthanolique, il se forme au cours du reflux un précipité qui, après filtration et recristallisation de l'acide acétique, est identifié par l'épreuve du mélange au triphényl-2.2.3 propionate de méthyle. Cet ester, déjà connu (4), a été préparé ici par action du méthanol sur le chlorure de triphényl-2.2.3 propionyle (voir ci-dessous), en présence d'une trace de pyridine : $F_{inst.}$ 126°-127° ($F_{litt.}$ (4) 125°-127°). Le triphényl-2.2.3 propionate de méthyle demeure inaltéré après un reflux prolongé dans la potasse méthanolique ; une faible fraction se saponifie pourtant sous l'action de HCl fumant, en tube scellé chauffé 5 heures à 120°.

Chlorure $C_{21}H_{17}OCl$. — Le mode opératoire est identique à celu du chlorure de l'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique. Parallélipipèdes droits (ligroïne 100°-120°), $F_{inst.}$ 89°-90° ($F_{litt.}$ (18) 90°-91°).

Ce chlorure résiste encore partiellement à une heure d'ébullition dans la soude 5 N.

D. — *Acide tétraphényl-2.2.3.3 propionique.*

Tétraphényl-2.2.3.3 propionate de benzyle, VIII*a*, $C_{34}H_{28}O_2$. — On opère comme pour le triphényl-2.2.3 propionate de benzyle en versant au lieu de 4 g. de chlorure de benzyle, une solution de 8,5 g.

environ de bromure de benzhydryle (19) dans 10 cm³ de benzène anhydre.

Après hydrolyse, on extrait le produit en ajoutant encore 10 cm³ de benzène. Il demeure ainsi une partie insoluble qui est filtrée et lavée : c'est du tétraphényléthane (quelques décigrammes) identifié par l'épreuve du mélange à un échantillon préparé par doublement du bromure de benzhydryle, en présence de zinc dans l'acide acétique (19), F. 210°. La partie dissoute est traitée comme d'ordinaire et le produit brut est lavé par broyage sous éther isopropylique. Tablettes, parallélogrammes (acide acétique). $F_{inst.}$ 127°-128°. Poids obtenu : 6,5 g. Rendement : 4o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 87,14 ; H, 6,02. — Tr. : C, 86,9 ; H, 6,2.

Acide tétraphényl-2.2.3.3 propionique, VIII*c*, $C_{27}H_{22}O_2$. — Le tétraphényl propionate de benzyle n'est pas saponifié, ni transestérifié, par la potasse méthanolique au reflux. La température doit être supérieure à 100°. Même à l'ébullition du cellosolve (Emkanol E. G 134°-135°), un excès de 10 molécules de potasse n'agit encore que lentement. Les quantités préconisées ici correspondent à un excès de 50 molécules ; la durée de réaction s'en trouve très diminuée, mais le jaunissement par chauffage est intense : il peut être atténué par addition d'hydrosulfite.

30 g. environ de potasse non carbonatée sont broyés sous 150 cm³ de cellosolve. On y dissout 5 g. de tétraphényl propionate de benzyle et porte le ballon dans un bain d'huile à 180° de façon que s'établisse rapidement un reflux effectif d'un quart d'heure. Le dispositif d'entraînement à la vapeur, mis en route pendant ce temps, reçoit aussitôt ce même ballon, encore chaud : l'entraînement doit être le plus rapide possible (moins d'une heure) sans que le volume devienne inférieur aux 150 cm³ du début.

Dès qu'apparaissent des particules solides ou huileuses isolées (250 à 300 cm³ de condensat), on essore dans une fiole Pyrex : le tétraphényl éthane reste sur filtre et devient blanc par lavage à l'eau bouillante. On en recueille 0,4 g. (environ 10 o/o). Le filtrat, coloré, doit demeurer limpide et ne se troubler que par refroidissement.

Après acidification, le précipité ne peut être essoré, mais doit être extrait au benzène ; un lavage au carbonate atténue beaucoup la couleur de la couche organique, et ne dissout que très peu d'acide tétraphényl propionique. Après lavage à l'eau, séchage sur $CaCl_2$ et distillation du solvant, le résidu est lavé par broyage sous méthanol. Ce produit lavé est généralement de pureté suffisante : F. 201°-202°. Poids obtenu 2,8 g. Rendement 70 o/o. Bâtonnets courts ou tablettes (acide acétique). $F_{inst.}$ 205°-206°. Poids obtenu : 2,1 g. Rendement : 50 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,68 ; H, 5,86. — Tr. : C, 86,0 ; H, 6,0.

Masse moléculaire : trouvée (acidimétrie identique à celle de l'acide triphényl propionique) 365 ; calculée 376,45.

Chlorure $C_{27}H_{21}OCl$. — Le mode opératoire est identique à celui du chlorure de l'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique. Bâtonnets (ligroïne 60°-80°). $F_{inst.}$ 130°.

Anal. : Calc. o/o : Cl, 8,93. — Tr. : Cl, 9,0.

Ce chlorure résiste encore partiellement à une heure d'ébullition dans la soude 5 N.

Tétraphényl-2.2.3.3 propionate de méthyle, VIII*b*, $C_{28}H_{24}O_2$. — Le procédé indiqué par Schlenk (4) a été repris : le dérivé sodé du diphényl acétate de méthyle, obtenu par le triphénylméthyle sodium, est chauffé deux heures au reflux du toluène en présence de bromure de benzhydryle. La manipulation du triphénylméthyle-sodium (20) est plus délicate que celle de l'amidure de sodium : pour demeurer en atmosphère d'azote, on siphonne la solution du réactif dans la solution éthérée de 1 g. de diphényl acétate : le dérivé sodé précipite instantanément. On évite tout transvasement en décantant l'éther par centrifugation et en versant aussitôt la solution toluénique de bromure de benzhydryle dans le même tube, où l'on poursuit le chauffage. Deux recristallisations (acide acétique) sont nécessaires pour atteindre le point de fusion constant. F. lente et inst. 112°-113°. ($F_{litt.}$ (4) 110°). Poids obtenu : 0,4 g. Rendement : 25 o/o. (non précisé par Schlenk).

Ce produit a été identifié par l'épreuve du mélange à celui qui résulte de l'action du méthanol sur le chlorure de l'acide tétraphénylpropionique, VIII*c*, en présence d'une trace de pyridine.

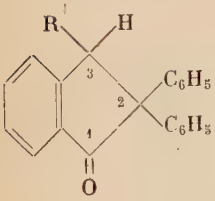
Cet ester méthylique, traité par la potasse comme le tétraphénylpropionate de benzyle, n'est saponifié qu'en faible proportion.

CHAPITRE II

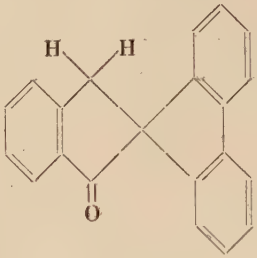
INDANONES ET INDANOLS DIARYLÉS EN 2

Les indanones ont été préparées par cyclisation des acides phényl-3 propioniques étudiés au chapitre précédent. Pour cette opération, l'acide sulfurique est à déconseiller, bien qu'il ait l'avantage d'agir directement sur les esters. Ainsi, le triphényl-2.2.3 propionate de méthyle, VII*b*, insaponifiable dans les conditions usuelles, peut fournir la diphényl-2.2 indanone, X*a*, mais les rendements, médiocres, n'ont pas pu être améliorés.

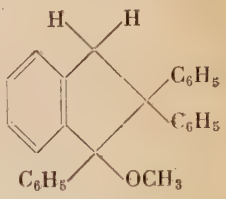
Il vaut mieux effectuer une réaction interne de Friedel et Crafts sur les chlorures des acides précédents. Les trois cétones, diphényl-2.2 indanone-1, X*a*, triphényl-2.2.3 indanone-1, X*b*, et diphénylène-2.2 indanone-1, XI, sont des produits nouveaux. On reviendra sur un travail antérieur (18) où a été entrevue la diphényl-2.2 indanone.



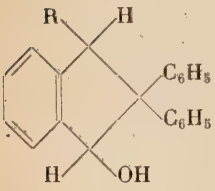
X*a* R = H
X*b* R = C_6H_5



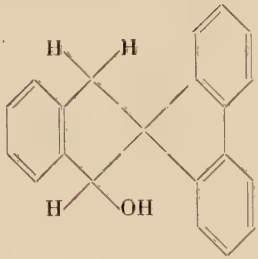
XI



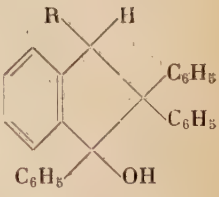
XVI



XII R = H
XIV R = C_6H_5



XIII



XV*a* R = H
XV*b* R = C_6H_5

On vérifie que le benzène, utilisé comme solvant, ne donne pas de réactions secondaires : en opérant dans le sulfure de carbone, on aboutit au même produit que dans le benzène. Les expériences de Rothstein (21), entre autres, confirment ce fait que la cyclisation, chaque fois qu'elle peut se produire, est beaucoup plus rapide que l'acylation ou l'alcoylation (avec décarbonylation) par le benzène :

$$R - CO - Cl \rightarrow R - CO - C_6H_5 \quad \text{ou} \quad R - C_6H_5.$$

Dans l'ordre de facilité décroissante de cyclisation, les acides se rangent ainsi : triphényl-2.2.3 propionique, diphénylène-2.2 phényl-3 propionique et tétraphényl-2.2.3.3 propionique. Cette dernière place est un peu surprenante, puisque le tétraphényl-2.2.3.3 propionyle offre deux fois plus de positions ortho favorables, que son terme inférieur avec un seul phényle en 3. En réalité, une autre réaction entre en compétition ; les résidus de cette préparation contiennent une part notable de tétraphényléthane. Il y a décarbonylation du chlorure par $AlCl_3$.

Les propriétés de ces cétones paraissent subordonnées à l'encombrement stérique. D'abord, le carbonyle est très peu réactif : on n'a pu préparer ni oxime, ni semi-carbazone. Seule la diphényl-2.2 indanone, X*a*, fournit péniblement une dinitro-2.4 phénylhydrazone. La littérature indique que la diméthyl-2.2 indanone (22) présente une inertie analogue. De plus, on caractérise nettement une isomérie, probablement syn et anti, sur cette hydrazone de la diphényl-2.2 indanone. Les deux variétés se transforment réciproquement l'une en l'autre dans l'acide acétique, à chaud. Ensuite, ce même carbonyle de la diphényl-2.2 indanone est insensible aux conditions ordinaires de la réduction de Clemmensen ou de Wolff-Kischner modifiée par Huangmidlon : le diphényl-2.2 indane symétrique demeure inconnu.

Un dernier aspect de cette gêne stérique, qui affecte le caractère du carbonyle-1, se manifeste sur le méthylène opposé, marqué en 3, de la diphényl-2.2, indanone, X*a* : il résiste à l'oxydation par le bioxyde de sélénium ou à la condensation avec la paranitrosodiméthylaniline.

Cette passivité des indanones se manifeste encore dans la préparation des indanols. La réduction catalytique en alcools secondaires nécessite une grande quantité de catalyseur, conformément aux mesures relatives à l'influence des proportions de nickel Raney sur la vitesse d'hydrogénation (23). Il vaut mieux employer l'hydrure mixte de lithium et d'aluminium, ou, plus commode à manier, le borohydrure de potassium.

La phénylation par le bromure de phénylmagnésium, des indanones en alcools tertiaires exige un grand excès de magnésien. Les composés obtenus sont les suivants : le diphényl-2.2 indanol-1,XII, le diphénylène-2.2 indanol-1,XIII, le triphényl-2.2.3 indanol-1,XIV, le triphényl-1.2.2 indanol-1,XV*a*, le tétraphényl-1.2.2.3 indanol-1, XV*b*. Le triphényl-1.2.2 indanol, XV*a*, tient une place à part, car, seul de tous ces composés, il aurait été déjà décrit (18). Utilisant une méthode apparemment semblable à celle qui a été exposée ici, Schlenk prépare la diphényl-2.2 indanone-1 (1), mais n'obtient qu'une huile incristallisable ; il traite alors directement ce mélange huileux par le bromure de phénylmagnésium et annonce comme résultat le triphényl-1.2.2 indanol fondant à 172°-173°. Or, l'indanone ici cristallisée, soumise à la même opération, fournit un corps tout autre fondant à 133°-134°.

On va d'abord démontrer que le prétendu triphényl-1.2.2 indanol-1 de Schlenk est en réalité un éther méthylique.

En premier lieu, l'écart des points de fusion n'est dû ni à une solvatation, ni à une transformation polymorphique d'un même produit,

(1) Contrairement au tableau d'*Organic Reactions*, 1941, 2, 148, la diphényl-2.2 indanone n'est pas décrite à la référence indiquée, (22), et constitue bien un produit nouveau.

puisque l'on vérifie que les fusions lente et instantanée du corps à bas point de fusion sont identiques. Comme la formule XV*a* de cet indanol ne comporte pas d'isomérie, les deux composés sont donc différents.

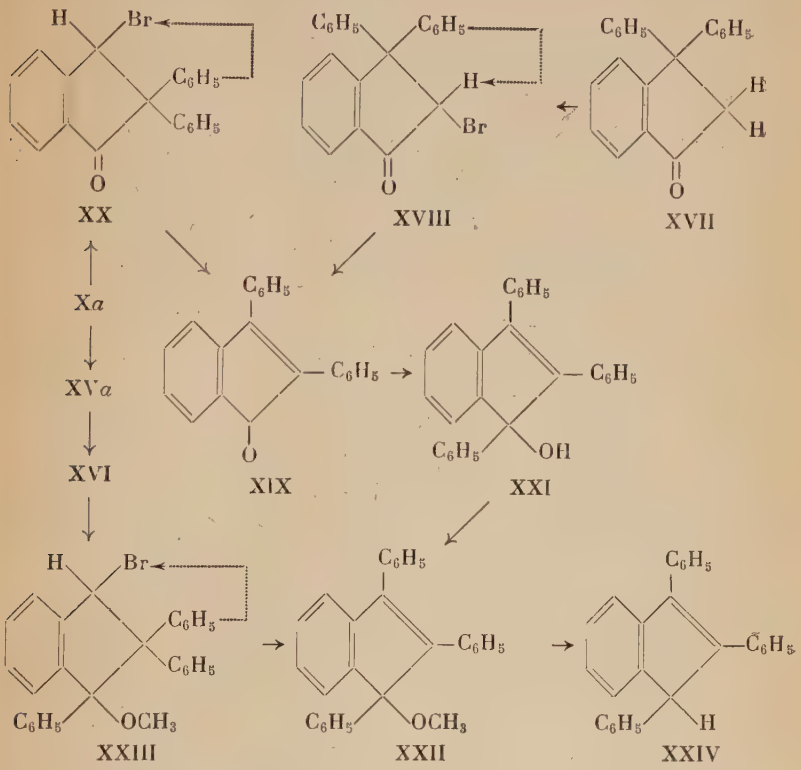
Les essais nombreux et variés, effectués pour déceler l'existence d'un autre corps, soit intermédiaire, soit, inversement, produit de transformation de ma cétone ou de son dérivé phénylé, sont tous restés infructueux.

Or Schlenk déclare expressément qu'il n'a isolé son produit qu'après macération prolongée du mélange brut sous méthanol. Comme l'indanol et son éther méthylique ont des compositions centésimales voisines et que Schlenk n'indique aucun dosage d'hydrogène mobile, il convenait de soumettre l'indanol de F. 133° au même traitement. Au contact du méthanol, à température ambiante, cet alcool tertiaire demeure pourtant intact; mais une trace d'acide fort suffit à déclencher la méthylation. On constate alors que cet éther possède le même point de fusion 170° que le triphényl-1.2.2 indanol-1 annoncé par Schlenk. Pour plus de sûreté, on a préparé le même éther d'une seconde façon, bien distincte, sans utiliser d'acide, par action de l'iodure de méthyle en présence de potasse.

Ayant ainsi de fortes raisons d'estimer que Schlenk n'a pas isolé le carbinol issu de l'indanone, mais son éther méthylique, il m'incombait désormais d'établir l'exactitude de la constitution XV*a*, attribuée au produit de F. 133°. A cet effet, il suffit de prouver que deux phényles occupent bien le sommet 2 de l'indanone de départ et qu'ils y sont demeurés lors de la phénylation en indanol. On voit sur les formules X*a* et XV*a* que, dans cette hypothèse, ces phényles géminés se trouvent en α du méthylène 3. Cette proximité suggère l'éventualité de transpositions, car, en remplaçant un hydrogène de ce méthylène par une fonction monovalente quelconque, le carbone secondaire obtenu sera au voisinage d'un carbone quaternaire : c'est la condition d'un réarrangement du type rétropinacolique.

Ces migrations avaient même donné quelques craintes au cours de la synthèse et il paraît téméraire de prétendre régler un problème de constitution, en provoquant précisément l'accident qui, d'habitude, en complique fâcheusement la solution. Mais, ici, la démonstration peut s'appuyer sur un exemple très voisin : la diphényl-3.3 indanone-1, XVII, isomère de l'indanone de départ, se prête à une transposition, déjà soigneusement étudiée. Moureu, Dufraisse et Baylocq (24), en effet, ont montré que le dérivé mono-bromé au sommet 2, XVIII, perdait HBr par chauffage et se réarrangeait quantitativement en diphényl-2.3 indénone-1, XIX. Parallèlement, il est visible que la diphényl-2.2 indanone, X*a*, dans des conditions analogues, devrait fournir aussi facilement la même diphénylindénone, XIX, mais par un déplacement du phényle en sens opposé. De même,

l'éther méthylique du triphényl-1.2.2 indanol-1, XVI, se transformerait en l'éther méthylique, XXII, du triphényl-1.2.3 indénol-1, XXI.



C'est ce que confirme l'expérience : la N-bromo-succinimide est le réactif approprié à la bromuration du méthylène marqué en 3 sur les formules Xa et XVa, puisqu'on peut le considérer comme chaîne latérale du noyau aromatique de l'indane. L'identification à la diphényl-2.3 indénone-1, XIX, s'effectue à l'aide d'un échantillon préparé précisément par la méthode citée de Moureu, Dufraisse et Baylocq (24). Cette même indénone, XIX, conduit par phénylation (18) au triphényl-1.2.3 indénol-1, XXI, qui fournit aisément l'éther méthylique, XXII. C'est bien à ce composé qu'aboutit aussi la débromhydratation du dérivé bromé de l'éther méthylique fondant à 170°, issu lui-même de l'indanol fondant à 133°, dont la constitution XVa se trouve ainsi démontrée.

A vrai dire, ce méthoxy-1 triphényl-1.2.3 indène, XXII, vers lequel convergent les deux séries de réactions partant de la même diphényl-2.2 indanone, Xa, présente un point de fusion, lente ou instanta-

née, inférieur à celui de la littérature (18) (25), 143° pour 153°. Par précaution, la même méthylation est effectuée dans des conditions différentes, en milieu basique. En outre, il y a concordance avec les auteurs mentionnés (18) (25), non seulement pour le triphényl-1.2.3 indénol-1 initial, XXI, mais aussi pour le triphényl-1.2.3, indène, XXIV, fourni par la réduction au sodium. Il n'y a donc aucun doute sur la constitution XXII de l'éther méthylique suspect et le point de fusion 153°, antérieurement publié, doit être rectifié en 143°.

Comme propriété de ces indanols, il faut noter qu'aucun hydracide ne permet de substituer un halogène à l'hydroxyle : il y aurait passage immédiat à l'éthylénique, ce qui revient globalement à une déshydratation de l'indanol en indène, et sera utilisé au chapitre suivant.

Partie expérimentale.

A. — *Indanones*.

Diphényl-2.2 indanone-1, X*a*, $C_{21}H_{16}O$. — On dissout, dans 5 cm³ de benzène déthiophéné anhydre le chlorure brut, préparé à partir de 1 g. d'acide triphényl-2.2.3 propionique. On refroidit dans un bain glacé et ajoute par petites portions 0,5 g. de chlorure d'aluminium sublimé. Le bain glacé est retiré quand, après addition complète, la réaction s'est apaisée. On agite le mélange à température ambiante, pendant une demi-heure.

Après l'hydrolyse sur glace et les traitements usuels, le produit brut est lavé par broyage sous cyclohexane. Tablettes carrées (cyclohexane) incolore après décoloration au noir (C. E. C. A.). $F_{inst.}$ 95°-96°. Poids obtenu : 0,65 g. Rendement : 70 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 88, 70 ; H, 5,67 ; H mobile, O. — Tr. : C, 88,5 ; H, 5,8 ; H mobile, 0,0.

L'absence d'hydrogène mobile montre qu'il n'y a pas d'énolisation. La durée de réaction dépend de la quantité de matière traitée (un quart d'heure pour 0,1 g. ; 2 heures pour 10 g.). Le chlorure d'acide qui n'aurait pas réagi, est trop stable pour être éliminé par simple lavage au carbonate. Les solvants hydroxylés sont donc interdits pour la recristallisation.

Cette cétone ne réagit pas du tout sur l'hydroxylamine, même après chauffage de plusieurs heures à 150° (tube scellé) en milieu neutre, acide ou basique.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{27}H_{20}O_4N_4$. — On dissout 0,5 g. de dinitro-2.4 phénylhydrazine dans 5 cm³ d'alcool absolu chaud, contenant 1 cm³ d'acide sulfurique et ajoute une solution de 0,5 g.

d'indanome dans 20 cm³ d'alcool absolu. On chauffe à reflux pendant six à huit heures pour rendre la réaction complète. Après essorage et lavage à l'alcool sulfurique, puis à l'alcool pur, on obtient 0,8 g. (rendement sensiblement quantitatif) d'un produit fondant vers 250°, qui est un mélange de deux variétés, rouge et jaune.

En une seule recristallisation du xylène (20 cm³ par gramme) on obtient des cristaux massifs, rubis F 270° pour $F_{inst.\ pur}$ 273°-274°. Poids obtenu : 0,4 g. Rendement : 50 o/o.

Les liqueurs-mères précédentes sont concentrées sous vide et le résidu est soumis à un reflux de deux heures dans l'acide acétique. On laisse refroidir lentement, en vérifiant au microscope qu'il n'apparaît pas de cristaux rouges, et on essore rapidement. Le produit est recristallisé de l'acide acétique (100 cm³ par gramme). Aiguilles jaunes, à éclat doré. F 290° pour $F_{inst.\ pur}$ 291°-292°. Poids obtenu : 0,2 g. Rendement : 25 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 69, 82 ; H, 4,34 ; N, 12,06. — Tr. : forme rouge : C, 70,0 ; H, 4,5 ; N, 12,1 ; forme jaune : C, 69,9 ; H, 4,6 ; N, 12,0.

Du point de vue de l'isomérie, présumée syn et anti, on montre d'abord que les deux variétés sont des corps différents : le point de fusion de leur mélange accuse une nette dépression et leur forme cristalline persiste même après amorçage avec la variété opposée. De plus, ces deux composés distincts se transforment l'un en l'autre : en plongeant dans un bain d'huile à 120°, deux tubes scellés contenant quelques cristaux d'isomère pur et un peu d'acide acétique, on voit apparaître la variété opposée, assez vite (une demi-heure) à partir de la variété à bas point de fusion et beaucoup plus lentement (plusieurs heures) à partir de la variété à haut point de fusion ; l'équilibre est d'ailleurs nettement déplacé vers celle-ci, mais non pas totalement, car on vérifie que l'altération des cristaux rubis, amorcée si rapidement, n'est pas complète après douze heures de chauffage. Ces relations de tautomérie simplifient, comme on l'a vu, la séparation des deux variétés, mais les premiers cristaux purs ont été isolés par évaporation lente en récipient stérilisé d'amorces, et triage à la main.

Diphénylène-2.2 indanone-1, XI, $C_{21}H_{14}O$. — Comme pour la diphényl-2.2 indanone, on effectue la cyclisation du chlorure brut préparé à partir de 1 g. d'acide phényl-3 diphénylène-2.2 propionique. L'arrêt du dégagement d'HCl indique la fin de la réaction (environ une heure).

Après hydrolyse, 100 cm³ de toluène sont nécessaires à l'extraction. Le produit brut est lavé à l'éther. Aiguilles et parallélogrammes (benzène). $F_{inst.}$ 234°-235°. Poids obtenu : 0,6 g. Rendement : 60 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,33 ; H, 5,00. — Tr. : C, 89,1 ; H, 4,9.

Masse moléculaire : trouvée (cryoscopie Rast en capillaire scellé sous vide) 257. — Calculée : 282,22.

Cette indanone ne réagit pas avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine, après douze heures de reflux dans l'alcool sulfurique.

Triphényl-2.2.3 indanone-1, X*b*. $C_{27}H_{20}O$. — Comme pour la diphényl-2.2 indanone, on effectue la cyclisation du chlorure brut préparé à partir de 1 g. d'acide tétraphényl-2.2.3.3 propionique, en prolongeant la réaction durant une heure et demie.

Trapèzes et hexagones allongés (cyclohexane). $F_{inst.}$ 138°-139°. Poids obtenu : 0,5 g. Rendement : 50 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,97 ; H, 5,59. — Tr. : C, 89,9 ; H, 5,7.

La chromatographie sur alumine des résidus de préparation sépare un peu d'indanone (dont le rendement global atteint ainsi 65 o/o) et une quantité notable de tétraphényléthane (25 o/o). Un produit incristallisable passe en tête.

Cette indanone ne réagit pas avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine, après douze heures de reflux dans l'alcool sulfurique.

B. — *Indanols.*

Diphényl-2.2 indanol-1, XII, $C_{21}H_{18}O$. — On hydrogène sous acétate d'éthyle, 1 g. de diphényl-2.2 indanone en présence de nickel Raney préparé à partir de 20 g. d'alliage à 50 o/o. Quantité d'hydrogène absorbé : environ 100 cm³ (120 o/o) en deux heures. Après filtration, la solution est concentrée avec précaution, sous vide, sans que le bain-marie dépasse 50°. Ce produit brut est pratiquement pur (rendement quantitatif). Losange (cyclohexane). $F_{inst.}$ 109°-110°. Poids obtenu : 0,75 g. Rendement : 75 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 88,07 ; H, 6,33 ; H mobile, 0,35. — Tr. : C, 88,2 ; H, 6,45 ; H mobile, 0,35.

Diphénylène-2.2 indanol-1, XIII, $C_{21}H_{16}O$. — Après avoir mélangé intimement à sec 1 g. de diphénylène-2.2 indanone et 0,9 à 1 g. de BKH_4, on verse 40 cm³ de méthanol et laisse reposer deux heures environ ; le résidu non dissous est insignifiant. On jette sur 400 cm³ de soude normale, agite vigoureusement, et extrait avec 80 cm³ d'éther. Après les traitements habituels, on obtient un produit pratiquement pur (Rendement sensiblement quantitatif). Aiguilles et parallélogrammes allongés (benzène) dimorphes : $F_{inst.}$ 160° avec resolidification et deuxième $F_{inst.} = F_{lente}$ 167°-168°. La variété insta-

ble n'est pas un solvat, car elle ne subit aucune perte de poids en se transformant en la variété de point de fusion plus élevé.

Anal. : Calc. o/o : C, 88,70 ; H, 5,67 ; H mobile, 0,35. — Tr. : C, 88,8 H, 5,75 ; H mobile, 0,38.

Triphényl-2 2.3 indanol-1, XIV, $C_{27}H_{22}O$. — On traite 1 g. de triphényl-2.2.3 indanone-1 par BKH_4, comme la diphénylène-2.2 indanone-1. Le produit brut est pratiquement pur, mais ne cristallise qu'après un long amorçage, sous un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Parallélogrammes (cyclohexane) $F_{inst.}$ 132°-133°.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,45 ; H, 6,12 ; H mobile, 0,28. — Tr. : C, 89,4 ; H, 6,3 ; H mobile, 0,23.

Triphényl-1.2.2. indanol, XV*a*, $C_{27}H_{22}O$. — On prépare un magnésien avec 0,8 g. et 4 cm³ de C_6H_5Br dans 30 cm³ d'éther anhydre. On y verse la solution de 5 g. de diphényl-2.2 indanone-1 dans 25 cm³ de toluène anhydre et chauffe rapidement jusqu'à ce que le reflux se rétablisse à nouveau, pour une demi-heure.

Après hydrolyse sur glace — NH_4Cl, lavages à NH_4Cl et décantation, on ajoute 100 cm³ de toluène et on concentre cette phase toluénique par entraînement à la vapeur. La solution est décantée et séchée sur $CaCl_2$; le solvant est chassé sous vide au bain-marie. L'huile résiduelle est lavée par broyage sous un peu de ligroïne 60°-80°. Parallélogrammes, losanges ou hexagones allongés (ligroïne 60°-80°). $F_{lente\ et\ inst.}$ 133°-134°. Poids obtenu : 4,5 g. Rendement : 70 o/o.

Anal. : Calc. o/o ; C, 89,45 ; H, 6,12 ; H mobile, 0,28. — Tr. : C, 89,4 ; H, 6,3 ; H mobile, 0,26.

La diphényl-2.2 indanone réagit difficilement sur C_6H_5MgBr (ou C_6H_5Li) : il faut élever la température et employer un grand excès de magnésien (environ 3 fois la quantité théorique), ce qui oblige à une purification par entraînement à la vapeur. L'hydrolyse en milieu acide fait diminuer le rendement.

Ether méthylique ou méthoxy-1 triphényl-1.2.2 indane, XVI, $C_{28}H_{24}O$. — On ajoute à 1 g. de triphényl-1.2.2 indanol-1, 10 cm³ d'une solution méthanolique contenant environ 2 o/o d'H_2SO_4 et abandonne une nuit ; il suffit ensuite de laver au méthanol. Parallélépipèdes droits incolores (acétone) $F_{lente\ et\ inst.}$ 170°-171°. Poids obtenu : 0,7 g. Rendement : 65 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,32 ; H, 6,43 ; H mobile, 0. — Tr. : C, 89,0 ; H, 6,3 ; H mobile, 0,0.

La chromatographie des résidus n'a séparé qu'un peu d'éther méthylique (dont le rendement global atteint ainsi 85 o/o) et de

l'indanol initial (10 o/o). Il n'y aurait pas de déshydratation en indène, à cette dilution d'H_2SO_4.

Pour assurer sa constitution, on a préparé le même éther en évitant toute trace d'acide : on fait agir sur l'indanol l'iodure de méthyle, en présence de potasse, à 50°, en tube scellé durant 10 jours. F. mélange 168°.

Tétraphényl-1.2.2.3 indanol-1, XV*b*, $C_{33}H_{26}O$. — On prépare un magnésien avec 0,1 g. Mg et 0,5 cm³ de C_6H_5Br dans 5 cm³ d'éther anhydre. On y verse la solution de 0,5 g. de triphényl-2.2.3 indanone dans 10 cm³ de toluène anhydre, et on chauffe deux heures, en élevant lentement la température de façon qu'au bout d'une demi-heure environ, le reflux régulier s'établisse vers 100°.

Hydrolyse et lavages comme pour le triphényl-1.2.2 indanol-1 : le produit cristallise assez facilement pour que l'entraînement à la vapeur soit inutile. Octaèdres massifs (cyclohexane) $F_{inst.}$ 224°. Poids obtenu : 0,35 g. Rendement : 60 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 90,37 ; H, 5,98 ; H mobile, 0,23. — Tr. : C, 89,9 ; H, 6,0 ; H mobile, 0,18.

C. — *Transpositions utilisées comme preuves de structure.*

Bromo-3 diphényl-2.2 indanone-1, XX, $C_{21}H_{15}OBr$. — On mélange intimement à sec 0,1 g. de diphényl-2.2 indanone, 0,09 g. de N-bromo succinimide et 0,005 g. de peroxyde de benzoyle fraîchemen préparé. On ajoute 5 cm³ de tétrachlorure de carbone, et chauffe à reflux pendant une heure, jusqu'à ce que l'on voit surnager la succinimide formée. Après refroidissement vers 0°, on essore la succinimide et chasse le solvant. Il faut deux recristallisations de l'acétate d'éthyle, pour amener le point de fusion à 152°-153°. Tablettes rectangulaires ou prismes droits. Poids obtenu : 0,05 g. Rendement : 30 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 69,43 ; H, 4,16 ; Br, 22,00. — Tr. : C, 69,0 : H, 4,1 ; Br, 21,8.

Diphényl-2.3 indénone-1, XIX, $C_{21}H_{14}O$. — On chauffe 10 mg. de bromo-3 diphényl-2.2 indanone-1 à la flamme très fine, de façon que le produit distille rapidement à travers la section du tube surchauffée au préalable. Poids obtenu : 7,5 mg. Rendement sensiblement quantitatif en un produit rouge de F. 150°.

Ce produit de pyrolyse, recristallisé du cyclohexane, ne donne pas de dépression en mélange avec un échantillon de diphényl-2.3 indénone préparé à partir de la bromo-2 diphényl-3.3 indanone-1 (24) : F_{lente} 152° ($F_{litt.}$ (24) 152°).

Bromo-3 méthoxy-1 triphényl-1.2.2 indane, XXIII, $C_{28}H_{23}OBr$. — On mélange intimement à sec 1,0 g. d'éther méthylique du triphényl-1.2.2 indanol et 0,5 g. de N-bromo succinimide. On ajoute 25 cm³ de tétrachlorure de carbone et chauffe à reflux une heure. Après refroidissement vers 0°, on essore la succinimide et chasse le solvant. Après un lavage à l'éther ordinaire, le résidu est pratiquement pur. Prismes droits à base losange, hexagone ou octogone (ligroïne 85°-100°). $F_{inst.}$ 159° (déc.). Poids obtenu : 0,8 g. Rendement : 65 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 73,85 ; H, 5,09 ; Br, 17,55. — Tr. : C, 74,1 ; H, 5,4 ; Br, 17,4.

Triphényl-1.2.3 indénol-1, XXI, $C_{27}H_{20}O$. — On dissout 1 g. de diphényl-2.3 indénone dans 20 cm³ d'éther anhydre et 10 cm³ de benzène anhydre et on ajoute le volume d'une solution titrée de C_6H_5Li (environ 1,25 N) correspondant à un léger excès de réactif. Il y a décoloration immédiate et échauffement. On termine par un bref reflux.

Après l'hydrolyse sur glace et les lavages usuels, l'huile résiduelle cristallise spontanément et le produit lavé par broyage sous ligroïne et essorage est de pureté généralement suffisante. Poids obtenu : 0,9 g. Rendement : 70 o/o. Losanges (ligroïne 80°-100°). $F_{inst.}$ 128° ($F_{litt.}$ (18) 129°).

Note. — Le phényllithium est préférable au bromure de phénylmagnésium ; le produit cristallise sans aucune des difficultés signalées antérieurement (18) (25).

Ether méthylique ou méthoxy-1 triphényl-1.2.3 indène, XXII, $C_{28}H_{22}O$. — a) *Etherification du triphényl-1.2.3 indénol*, XXI. — Le même produit est obtenu en milieu acide, par le méthanol, contenant une trace d'H_2SO_4, comme l'indique Schlenk (18) et en milieu basique, par l'iodure de méthyle, en présence de potasse, à 50°, en tube scellé durant 8 jours. Losanges (ligroïne 60°-80°). $F_{lente\ et\ inst.}$ 143° [$F_{litt.}$ (18) (25) 153° ; la concordance sur l'indénol initial et sur l'indène dérivé achève de montrer que ce point de fusion doit être rectifié en 143°].

b) *Débromhydratation du bromo-3 triphényl-1.2.2 méthoxy-1 indane*, XXIII. — On chauffe à reflux durant trois heures une solution de 50 mg. de dérivé bromé XXIII, dans 5 cm³ de potasse méthanolique environ 10 o/o. Après les traitements usuels, on obtient 40 mg. (rendement sensiblement quantitatif) d'un produit brut qui fond peu nettement vers 140°.

Le produit de débromhydratation, recristallisé de la ligroïne 60°-80°, ne donne pas de dépression en mélange avec l'éther méthylique du triphényl-1.2.3 indénol préparé en *a*) : F_{lente} 143°.

Triphényl-1.2.3 indène, XXIV, $C_{27}H_{20}$. — a) *Réduction du méthoxy-1 triphényl-1.2.3 indène* (18). — Dans un tube rodé à parois épaisses, on dissout le méthoxy-1 triphényl-1.2.3 indène dans l'éther anhydre et l'on ajoute un morceau de sodium et quelques billes de verre. Après six heures d'agitation, on détruit le dérivé sodé jaune par l'alcool mélangé d'acide acétique. Aiguilles (acétone). $F_{inst.}$ 133° ($F_{fitt.}$ (18) 135°).

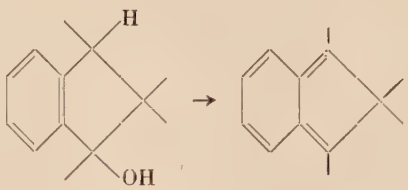
Si le dérivé sodé est traité en milieu alcalin, il s'autoxyde à l'air en triphényl-1.2.3 indénol-1. $F_{mélange}$ 128°.

b) *Déshydratation du triphényl-2.2.3 indanol-1* (voir Ch. III).

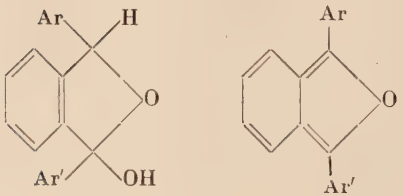
CHAPITRE III

DÉSHYDRATATION DES INDANOLS DIARYLÉS EN 2

En possession des indanols V, dont le sommet 2 est bloqué par deux phényles ou un diphénylène, il suffit, en principe, d'opérer une déshydratation transannulaire, entre les sommets 1 et 3, pour aboutir aux isoindènes VI, de structure orthoquinonique :



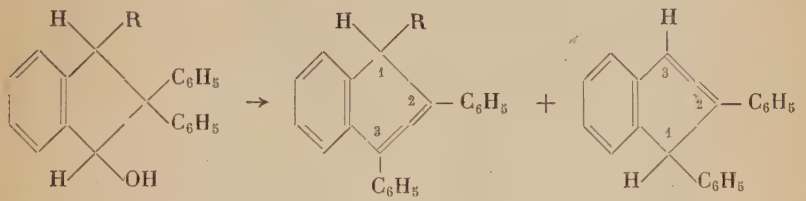
V VI



XXV XXVI

Il est aisé de justifier par des analogies cette formation d'un enchaînement diénique inclus dans un cycle. Par exemple, les diaryl isobenzofurannes XXVI tirent leur structure orthoquinonique d'une déshydratation obéissant au processus indiqué, XXV à XXVI. Ici, la même méthode, appliquée aux indanols V, conduit à une série d'indènes normaux, issus de transpositions du type rétropinacolique.

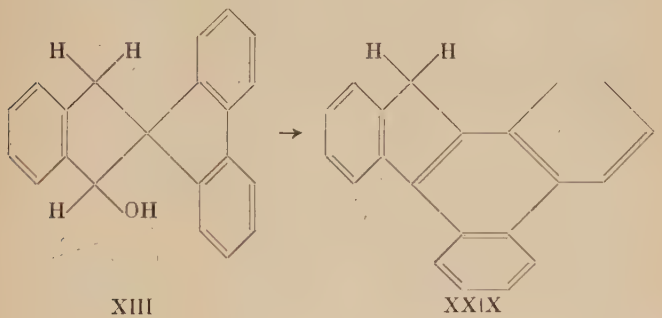
Les résultats détaillés sont les suivants : la déshydratation du diphényl-2.2 indanol-1,XII, fournit un mélange des indènes diphénylés-2.3 et-1.2, XXVII et XXVIII. On vérifie que ces deux carbures, déjà bien connus (26), soumis, même plus longtemps, aux mêmes traitements déshydratants, ne s'isomérisent pratiquement pas l'un en l'autre.



XII R = H
XIV R = C_6H_5

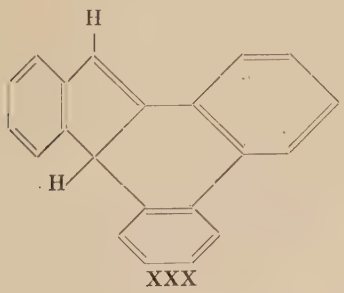
XXVII R = H
XXIV R = C_6H_5

XXVIII

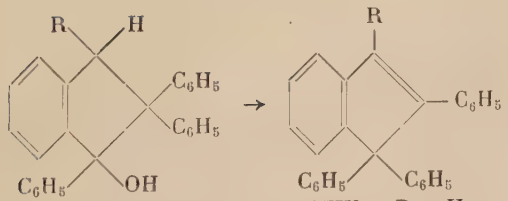


XIII

XXIX



XXX



XV*a* R = H
XV*b* R = C_6H_5

XXXI*a* R = H
XXXI*b* R = C_6H_5

Le produit brut de déshydratation du diphénylène-2.2 indanol, XIII, est aussi un mélange de deux fractions. Le premier produit est le dibenzo-1.2.3.4 fluorène attendu, XXIX, qui provient d'un réarrangement analogue au précédent : le fluorénylidène s'étend en phénanthrène, lequel, accolé au noyau pentagonal de l'indène, reconstitue cet autre fluorène XXIX.

Mais la seconde portion, beaucoup moins abondante, renferme plusieurs constituants qui ne sont pas des isomères du dibenzofluorène : leur masse moléculaire globale est le double de celle de ce composé. On a séparé un hydrocarbure, qui répondrait à la formule $C_{42}H_{30}$, mais sans pouvoir en préciser la structure, car cette étude est rendue délicate par la sensibilité de ce corps à la chaleur, surtout en présence d'air. En tout cas, il est clair que l'[indéno-1'.2']-9.10 dihydro-9.10 phénanthrène, XXX, qui correspondrait au diphényl-1.2 indène, XXVIII, issu du diphényl-2.2 indanol, XII, ne se forme pas en quantités décelables.

Tous les autres indanols ne donnent qu'un seul indène, comme l'atteste la chromatographie du produit brut de déshydratation. Le triphényl-2.2.3 indanol-1, XIV, fournit le triphényl-1.2.3 indène, XXIV ; le triphényl-1.2.2 indanol-1, XV*a*, le triphényl-1.1.2 indène, XXXI*a* ; le tétraphényl-1.2.2.3 indanol-1 XV*b*, le tétraphényl-1.1.2.3 indène, XXXI*b*. L'ensemble de ces transpositions sera analysé du point de vue théorique au dernier chapitre.

Ces hydrocarbures, tous déjà décrits sauf un, ont été authentifiés par leurs caractères propres, ou par l'épreuve du mélange avec un échantillon de référence. Seul, le triphényl-1.1.2 indène, XXXI*a* est nouveau : il exige une étude spéciale.

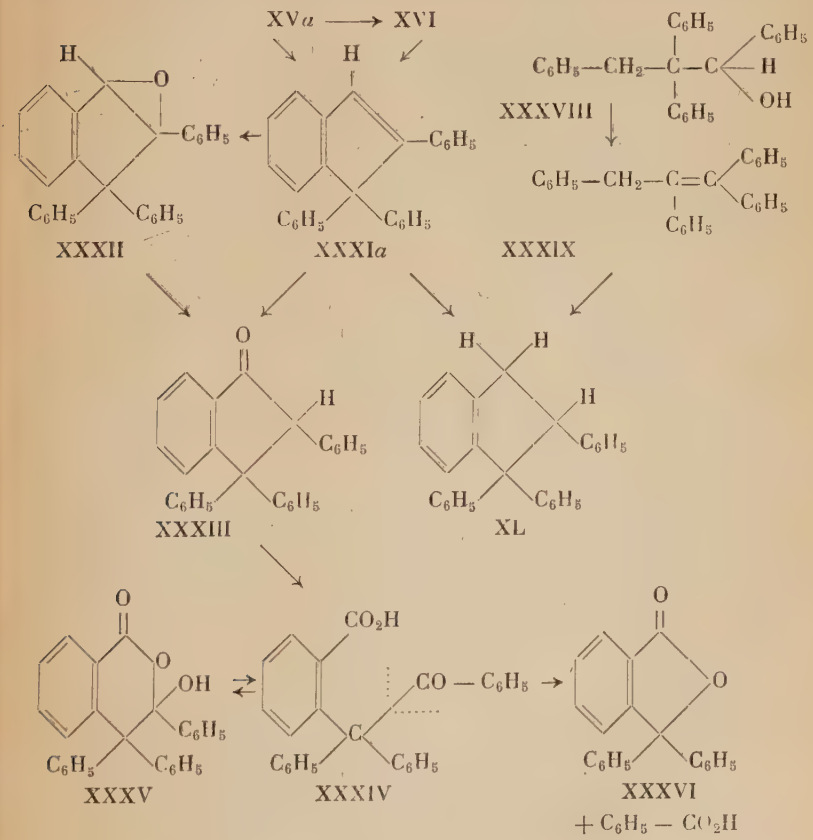
D'abord, on a vérifié, à l'aide du point de fusion mélangé, que l'hydrocarbure unique, issu de la déshydratation du triphényl-1.2.2 indanol, XV*a*, n'était pas le triphényl-1.2.3 indène isomère, XXIV. Puis par oxydation chromique, on l'a transformé en triphényl-2.3.3 indanone-1, XXXIII, que Koelsch (27), puis Gagnon (28), ont déjà obtenue d'autre manière, et que l'on a identifiée à un échantillon préparé suivant la technique de Koelsch. L'oxydation permanganique dans l'acétone légèrement acidifié conduit à un autre produit qui est l'époxy XXXII : il s'isomérise aisément par les acides en l'indanone précédente. Le tétracétate de plomb est sans action sur cet indène.

Or, jusqu'ici, cette triphényl indanone n'a été obtenue qu'en présence de chlorure d'aluminium : craignant l'éventualité de réarrangements, que Koelsch aussi avait d'ailleurs envisagée, on a jugé utile de confirmer encore cette structure par une voie tout autre. Si la cétone est représentée par la formule XXXIII, elle doit être énolisable. Effectivement, le produit se dissout dans la potasse méthanolique avec une coloration jaune pâle (27) et cette solution est autoxydable : il se produit une scission en acide benzopinacolone orthocarboxyli-

que, XXXIV, selon une réaction générale (29) des cétones énolisables. L'indanone XXXIII réagit sous cette même forme énol avec le magnésien du bromobenzène (27), le phényllithium, l'hydrure mixte de lithium et d'aluminium ou le bromohydrure de potassium, car elle se retrouve intacte, bien que la formation du complexe organo métallique ait été manifeste.

La démonstration est achevée si l'on fixe la constitution de cet acide, XXXIV. La décarboxylation n'a pas réussi, sans doute parce que le corps est sous la forme pseudo XXXV, ou s'y met par la chaleur. Par contre, l'oxydation chromique donne une scission en diphényl phtalide, XXXVI, et acide benzoïque, qui démontre la position géminée juxtanucléaire de deux phényles, caractéristique de la structure en cause

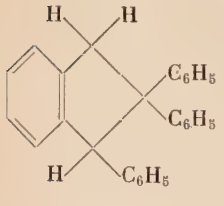
Ayant ainsi établi, par oxydation, la constitution XXXI*a*, du triphényl-1.1.2 indène, on effectue la réduction du même hydrocarbure : l'hydrogénation catalytique fournit le triphényl-1.1.2 indane. XI. Ce



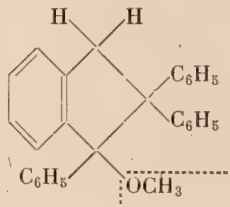
corps est certainement identique au prétendu triphényl-1.2.2 indane, XXXVII, de même point de fusion 140°, obtenu par Schlenk (18) en hydrogénant à l'acide iodhydrique le soi-disant triphényl-1.2.2 indanol mentionné plus haut, c'est-à-dire, au vrai, l'éther méthylique XVI de ce carbinol. La transposition de l'un des deux phényles géminés en 2 a échappé à l'auteur : elle se produit, comme nous l'avons spécialement vérifié, dès le contact de l'acide iodhydrique avec l'éther XVI, aussi bien d'ailleurs qu'avec le carbinol XV*a* lui-même. Cependant, on doit signaler que la réduction complète en indane, par l'acide iodhydrique, de ce triphényl-1.1.2 indène intermédiaire, n'a pas pu être reproduite. Schlenk, il est vrai, appuie ses conclusions sur une autre synthèse du prétendu triphényl-1.2.2 indane XXXVII (18) : cyclisation sulfurique du tétraphényl-1.2.2.3 propanol, XXXVIII. Mais ce sont les conditions mêmes d'un réarrangement rétropinacolique inévitable, XXXVIII → XXXIX, de sorte que, en réalité, cette synthèse est à citer à l'appui de la formule XL ici proposée.

Par voie de conséquence, un autre hydrocarbure, donné par Schlenk (18) comme étant le triphényl-1.1.2 indane et qui fond dès 83°, ne peut pas avoir la constitution annoncée.

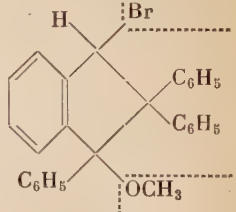
On signale enfin que, malgré des essais prolongés, on n'est pas parvenu au véritable triphényl-1.2.2 indane : le sodium laisse pratiquement intact l'éther méthylique du triphényl-1.2.2 indanol-1, XVI.



XXXVII



XVI



XXIII

On n'a pas réussi non plus la réduction avec une quantité calculée de sodium (3o) du dérivé bromé, XXIII, du même éther méthylique, qui devait conduire à une structure triphényl indénique, voire isoindénique.

Partie expérimentale.

Les nombreux essais effectués pour déshydrater les indanols n'ont pas révélé de différence notable entre les agents déshydratants ordinaires (H_2SO_4, P_2O_5 et PO_4H_3, HCl, HBr, HI, $KHSO_4$, $ZnCl_2$, chaleur). Deux procédés ont été retenus et sont exposés ici.

Diphényl-2.3 et diphényl-1.2 indènes, XXVII et XXVIII. — *a*) A température ambiante, on délaye 1 g. de diphényl-2.2 indanol-1, XII, dans 5 cm³ d'une solution acétique d'HBr (environ 1 × N). Il se forme un abondant précipité et le liquide se prend en masse. Au bout d'une demi-heure, on hydrolyse l'ensemble du précipité et de la solution acétique et on extrait au solvant un mélange des deux diphénylindènes (F. 100°, rendement sensiblement quantitatif).

b) On fait fondre, sous vide pour éviter tout jaunissement, 1 g. de diphényl-2.2 indanol-1, XII, intimement mélangé à un volume égal de $ZnCl_2$ fondu extemporanément et grossièrement pulvérisé. Ce chauffage ne doit durer qu'une à deux minutes, et la pression atmosphérique n'est rétablie qu'après refroidissement. L'extraction au benzène sépare la majeure partie de $ZnCl_2$. On lave à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau, sèche sur $CaCl_2$, et distille le solvant. Le produit brut (F. 100°) est à peu près incolore (rendement sensiblement quantitatif).

Séparation des diphényl-2.3 et diphényl-1.2 indènes. — La méthode a été mise au point à partir des deux hydrocarbures purs préparés par ailleurs. Le diphényl-1.2 indène a été obtenu en cyclisant la benzylhydrobenzoïne (31) $F_{inst.}$ 177° ($F_{litt.}$ (31) 176°), et le diphényl-2.3 indène, en isomérisant le diphényl-1.2 par la potasse (26) $F_{inst.}$ 109° ($F_{litt.}$ (26) 109°).

En premier lieu, la chromatographie s'est révélée inopérante sur des mélanges témoins. Ensuite on a mesuré les solubilités respectives, à chaud et à froid, dans trois solvants qui semblaient convenir aux recristallisations : acétone, alcool et cyclohexane. On en déduit qu'il est toujours facile de séparer du diphényl-1.2 indène, moins soluble, par cristallisation fractionnée, mais qu'il est pratiquement impossible d'isoler du diphényl-2.3 indène : on calcule que, traité par le solvant le moins défavorable, l'acétone, le mélange doit contenir 95 o/o de diphényl-2.3 indène au départ, pour que l'on puisse espérer recueillir du produit pur après la deuxième recristallisation (on en tirerait alors 50 o/o). La seule indication favorable de ces mesures est une grande différence des solubilités des deux corps dans le cyclohexane à température ambiante, dans le rapport 1 à 25.

Appliquant alors la méthode des solvants alternés, on a cherché à associer au cyclohexane un solvant où les solubilités des deux hydrocarbures soient le plus voisines possible l'une de l'autre, car on n'a pas trouvé de solvant où le diphényl-2.3 indène soit moins soluble que le diphényl-1.2. L'acétone, où ces solubilités sont pourtant encore dans le rapport 1 à 5, remplit mieux cette condition que l'alcool, par exemple.

Ces considérations aboutissent au mode opératoire suivant : on ajoute au mélange la quantité de cyclohexane calculée pour dissoudre le même poids du plus soluble, le diphényl-2.3 indène, comme

s'il n'y avait que cet hydrocarbure : 1,0 g. de cyclohexane pour 0,10 g. de mélange brut. On essore (par centrifugation de préférence) la partie non dissoute. $F_{inst.}$ 175° et F. 177° en mélange avec le diphényl-1.2 indène pur. Comme, dans le cyclohexane, le rapport des solubilités est de 1 à 25, la fraction dissoute ne contient plus en isomère moins soluble que le 1/25 du poids initial. C'est ce poids de diphényl-1.2 indène (ici 0,004 g.) contenu dans le résidu d'évaporation du cyclohexane, que l'on dissout alors dans une quantité appropriée d'acétone : 0,25 g. d'acétone. Le produit non dissous fond à 107°-108°, et à 109° en mélange avec le diphényl-2.3 indène pur.

En principe, après une telle opération, on possède assez de données pour calculer le poids total de chaque hydrocarbure et vérifier que leur somme est égale au poids du mélange initial (1). En fait, cette somme est largement inférieure (de 30 o/o environ), car les solubilités mesurées sur des produits purs sont profondément modifiées par la présence de résines, même en faible quantité. Pour la même raison, employer une deuxième fois le cyclohexane et l'acétone alternés, est pratiquement inutile. Les résultats sont néanmoins significatifs. La moyenne des essais a été rapportée à 100 mg. de mélange brut (obtenu à partir de 110 mg. environ de diphényl-2.2 indanol).

Par $ZnCl_2$, vers 120°. Diphényl-1.2 indène obtenu : 18 mg ; calculé (1) : 22 mg. Diphényl-2.3 indène obtenu : 28 mg. ; calculé (1) : 48 mg. On obtiendrait donc deux fois plus de diphényl-2.3 indène que de diphényl-1.2.

Par HBr à température ambiante. Diphényl-1.2 indène obtenu : 49 mg. ; calculé (1) : 53 mg. Diphényl-2.3 indène : caractérisé en quelques gros cristaux déposés par évaporation lente de l'acétone, lequel a entièrement dissous les résidus (résines). Il se forme donc un peu plus de diphényl-1.2 indène que de diphényl-2.3.

La production du mélange des deux diphénylindènes n'est pas due à ce que ces deux hydrocarbures s'isomérisent l'un en l'autre, car on vérifie que chacun d'eux demeure pratiquement insensible à un séjour d'une demi-heure à 120° en présence de $ZnCl_2$, ou de six heures à température ambiante dans une solution acétique d'HBr.

---

(1) Pour dissoudre 1 g. de diphényl-1.2 indène, il faut p_1 g. de cyclohexane et p_2 g. d'acétone. Pour 1 g. de diphényl-2.3 indène, il faut q_1 g. de cyclohexane et q_2 g d'acétone. Si A est le poids du mélange initial, a et b les quantités respectives de diphényl-1.2 et de diphényl-2.3 indène recueillies selon le mode opératoire indiqué, le poids total de diphényl-1.2 indène est :

$$x = a + Aq_1/p_1 = a + A/25 ;$$

le poids total de diphényl-2.3 indène est :

$$y = b + (Aq_1/p_1)p_2/q_2 = b + (A/25)5 = b + A/5 ; \; x + y = A.$$

Dibenzo-1.2.3.4 fluorène, XXIX, $C_{21}H_{14}$. — La déshydratation du diphénylène-2.2 indanol, XIII, par fusion avec $ZnCl_2$, s'effectue comme celle du diphényl-2.2 indanol. On obtient un mélange dont le point de fusion est peu net vers 145°. Du dibenzo-1.2.3.4 fluorène pur se sépare aisément par recristallisation du benzène (10 cm³ par gramme) avec un rendement de 40 o/o. Il présente bien tous les caractères de l'hydrocarbure préparé par Bergmann (32) par synthèse diénique du bicyclohexényle et de l'indène, suivie d'aromatisation. Aiguilles. $F_{inst.}$ 158° ($F_{litt.}$ (32) 158°); picrate : aiguilles vermillon, $F_{inst.}$ 153° ($F_{litt.}$ (32) 153°).

Anal. : Calc. o/o : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,6 ; H, 5,3.

Séparation quantitative du dibenzo-1.2.3.4 fluorène. — Les produits accompagnant le dibenzo-1.2.3.4 fluorène n'ont pu être séparés par différences de solubilités. Après avoir mesuré les solubilités du dibenzofluorène dans l'acétone, l'acétate d'éthyle et le benzène, on a ajouté au mélange brut de déshydratation la quantité de solvant calculée pour dissoudre le même poids de dibenzofluorène pur : tout s'est dissous, ou n'a laissé qu'un très faible résidu, qui n'était que du dibenzofluorène.

La chromatographie a réussi. On fait passer sur 10 g. d'alumine activée une solution de 0,5 g. de mélange brut dans 50 cm³ de cyclohexane. En lumière ultra-violette, de faible intensité, le milieu de la colonne demeure sombre entre deux zones fluorescentes. En irradiant le moins possible les produits adsorbés, on élue avec un grand volume de cyclohexane (les zones se confondent si l'on emploie du benzène, même en faible proportion). On recueille successivement : 250 cm³ d'éluat contenant 0,4 g. (rendement 80 o/o) de dibenzo-1.2.3.4 fluorène, puis 50 cm³ de solvant seul, enfin 175 cm³ d'éluat contenant 0,08 à 0,1 g. (rendement 20 o/o) de produit inconnu. Ce dernier est très sensible à la chaleur en présence d'air, ce qui oblige à chasser le solvant en chauffant légèrement, sous vide, sans rentrée d'air.

Le composé inconnu est encore un mélange sur lequel une seconde chromatographie demeure sans action. Il est cependant possible de séparer un corps dont le point de fusion demeure constant au cours des deux recristallisations de l'acide acétique. Prismes courts. F_{inst} vers 200° (déc.) F_{lente} 250°. (capillaire scellé sous vide).

Anal. : Tr. o/o : C, 94,19 et 94,33 ; H, 5,59 et 5,68.

Masse moléculaire trouvée pour le produit inconnu global (cryoscopie Rast en capillaire scellé sous vide) : 570 ; calculée pour $C_{21}H_{14}$: 266,32.

La formule du nouvel hydrocarbure, auquel on attribue un nombre d'atomes de carbone double de celui du dibenzofluorène serait

donc $C_{42}H_{30}$ (calculé o/o : C, 94,34 ; H, 5,66) (1) qui ne correspond pas à un dimère $(C_{21}H_{14})_2$ du dibenzofluorène, de l'indénodihydrophénanthrène ou du diphénylène isoindène. On a isolé en outre, une quantité infime d'un autre composé fondant à 310°.

L'hydrocarbure nouveau est stable sur alumine et n'est pas isomérisé par les alcalis : même au reflux du cellosolve, il peut être récupéré intact si l'on a pris soin d'ajouter de l'hydrosulfite pour le protéger de l'autoxydation à la chaleur. Il ne provient pas du dibenzo-1.2.3.4 fluorène, qui est insensible à un chauffage d'une demi-heure à 200° en présence de $ZnCl_2$ et qui est stable aussi sur alumine.

Triphényl-1.2.3 indène, XXIV, $C_{27}H_{20}$. — La déshydratation du triphényl-2.2.3 indanol, XIV, par fusion avec $ZnCl_2$ s'effectue comme celle du diphényl-2.2 indanol. Le produit brut est pratiquement pur $F_{inst.}$ 131° et ne donne pas de dépression en mélange avec le triphényl-1.2.3 indène obtenu (voir Ch. II) par réduction du méthoxy-1 triphényl-1.2.3 indène, XXII : $F_{mélange}$ 133°.

Pour comparer à la déshydratation du triphényl-1.2.2 indanol isomère, on a laissé une demi-heure à température ambiante 120 mg. de triphényl-2.2.3 indanol sous une solution acétique d'HBr. Du mélange obtenu (110 mg.), la chromatographie sur alumine sépare successivement : 75 mg. (70 o/o) de triphényl-1.2.3 indène, une trace d'un produit inconnu fondant vers 200°, 25 mg. (23 o/o) de produit initial, des résines incristallisables. Le rendement en triphényl-1.2.3 indène, calculé sur l'indanol qui a réagi, est donc : 90 o/o.

Triphényl-1.1.2 indène, XXXI*a*, $C_{27}H_{20}$. — La déshydratation par HBr en solution acétique de 1 g. de triphényl-1.2.2 indanol, XV*a*, s'effectue comme celle du diphényl-2.2 indanol. Après un repos de dix minutes, on essore et lave au méthanol. Ce produit lavé est pratiquement pur. Poids obtenu : 0,8 g. Rendement 85 o/o. Parallélépipèdes droits (ligroïne 60°-80°). $F_{inst.}$ 130°.

Anal. : Calc o/o : 94,15 ; H, 5,85. — Tr. : C, 94,2 ; H, 5,9.

La chromatographie sur alumine des résidus sépare un peu de résines incristallisables et porte le rendement global à 98 o/o.

Cet hydrocarbure donne une dépression de 20° en mélange avec le triphényl-1.2.3 indène. La formation de cet indène par action de l'acide iodhydrique sur le même indanol est exposée à propos du triphényl-1.1.2 indane (voir ci-dessous).

---

(1) La fonction critique permettant de choisir entre les formules $C_{42}H_{28}$ et $C_{42}H_{30}$ d'après les deux analyses effectuées (38) n'est caractéristique au niveau de probabilité 95 o/o, que si l'écart-type admis pour la méthode d'analyse ne dépasse pas 0,3, exprimé en o/o C ou H.

Tétraphényl-1.1.2.3 indène, XXXI*b*, $C_{33}H_{24}$. — La déshydratation par HBr en solution acétique de 1 g. de tétraphényl-1.2.2.3 indanol, XV*b*, s'effectue comme celle du diphényl-2.2 indanol. Après un repos de dix minutes, on essore et lave à l'acide acétique Ce produit lavé est pratiquement pur. Poids obtenu : 0,85 g. Rendement 90 o/o. Parallélépipèdes (acide acétique). Dimorphisme : premier $F_{inst.}$ vers 85° avec resolidification, puis deuxième $F_{inst.} = F_{lente}$ 150°. La variété instable n'est pas un solvat car elle ne subit aucune perte de poids en se transformant en la variété de point de fusion plus élevé. Koelsch (33) n'indique que le point de fusion 150° pour le même hydrocarbure obtenu en cyclisant l'alcool pentaphényl-1.1.2.3.3 allylique.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,25 ; H, 5,75. — Tr. : C, 94,2 ; H, 6,0.

Triphényl-1.1.2 indane, XL, $C_{27}H_{22}$. — On hydrogène sous acétate d'éthyle, 1 g. de triphényl-1.1.2 indène en présence de nickel Raney préparé à partir de 10 g. d'alliage à 50 o/o. Quantité d'hydrogène absorbé : environ 75 cm³ (105 o/o) en trois quarts d'heure à une heure. Après filtration, le solvant est évaporé. Le produit brut est pratiquement pur (rendement quantitatif). Tablettes rectangulaires (acétone). Dimorphisme : premier $F_{inst.}$ 135° avec resolidification, puis deuxième $F_{inst.} = F_{lente}$ 140°. La variété instable n'est pas un solvat, car elle ne subit aucune perte de poids, en se transformant en la variété de point de fusion plus élevé.

Anal. : Calc. o/o : C, 93,60 ; H, 6,40. — Tr. : C, 93,7 ; H, 6,4.

Schlenk (18) a isolé cet hydrocarbure, qu'il décrit comme triphényl-1.2.2 indane, en réduisant par HI l'éther méthylique du triphényl-1.2.2 indanol, qu'il a confondu avec le carbinol lui-même. Même en faisant varier le titre de la solution de HI, en employant l'iode seul en présence de phosphore rouge et d'une petite quantité d'eau (14) (les produits sont ainsi moins résineux), en prolongeant la durée du reflux dans l'acide acétique, on n'a pu reproduire ni le passage direct de l'indanol ou de son éther méthylique à l'indane, ni la réduction du triphényl-1.1.2 indène. On n'a jamais retrouvé que du triphényl-1.1.2 indène, même après analyse chromatographique. Le triphényl-1.1.2 indane, préparé par hydrogénation catalytique, s'est montré insensible aux mêmes conditions operatoires. Quoi qu'il en soit, HI opère, dès la température ambiante, la désalcoolation du méthoxy-1 triphényl-1.2.2 indane à peu près aussi rapidement que la déshydratation du triphényl-1.2.2 indanol : dans les deux cas, le triphényl-1.1.2 indène est, sans conteste, le premier résultat de l'action de HI.

Epoxy-2.3 triphényl-1.1.2 indane, XXXII, $C_{27}H_{20}O$. — 0,5 g. de triphényl-1.1.2 indène et 0,25 g. de $KMnO_4$ sont dissous dans 3 cm³

d'acétone purifiée. On prépare extemporanément une solution diluée d'H_2SO_4($d = 1,84$) dans l'acétone (par exemple 0,5 g. dans 10 cm³) et l'on en verse le volume contenant 0,125 g. d'H_2SO_4. La réaction est instantanée. Après avoir filtré MnO_2, on hydrolyse, extrait au benzène et effectue les traitements usuels. Un lavage au carbonate n'élimine aucune fraction acide. Le produit brut est lavé à la ligroïne. Prismes courts (acétone). $F_{inst.}$ 201°-202°. Poids obtenu : 0,25 g. Rendement : 50 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,97 ; H, 5,59 ; H mobile, o. — Tr. : C, 90,0 ; H, 5,6 ; H mobile, 0,0.

Ce dérivé époxy donne une dépression de 20°, en mélange avec la triphényl-2.3.3 indanone de F. 198°. $KMnO_4$ n'agit pas en milieu neutre, ou basique, et il est employé ici en large excès. C'est la quantité d'H_2SO_4 qui règle cette oxydation : on a adopté 1,5 fois la quantité théorique.

Triphényl-2.3.3 indanone-1, XXXIII, $C_{27}H_{20}O$. — a) *Condensation du benzène sur la diphényl-2.3 indénone.* — Modifiant légèrement la technique indiquée par Koelsch (27), on traite par 1,5 g. d'$AlCl_3$, 1 g. de diphényl-2.3 indénone, XIX, dissoute dans 60 cm³ de benzène anhydre déthiophéné. On laisse réagir à température ambiante, puis on porte lentement à 70°-80°. Durée totale : une demi-heure.

Après les traitements usuels, le produit brut est lavé à l'éther. Losanges (acide acétique). $F_{inst.}$ 197°-198° (déc.) ($F_{litt.}$ (27) 193° ; (28) 195°). Poids obtenu : 0,9 g. Rendement : 70 o/o.

Anal. : Calc. o/o : H mobile, 0,28. — Tr. : H mobile, 0,22 (à l'équilibre).

Bien que cette indanone entre en solution dans l'éther en présence de C_6H_5MgBr, C_6H_5Li, $AlLiH_4$, ou dans le méthanol sous l'action de BKH_4, on retrouve le produit initial après hydrolyse : cette cétone a réagi sous la forme énol. L'hydrogénation catalytique (nickel Raney) et la réduction par le zinc et l'acide acétique sont aussi infructueuses.

b) *Oxydation chromique du triphényl-1.1.2 indène.* — On laisse reposer vingt-quatre heures à température ambiante une solution de 0,1 g. de triphényl-1.1.2 indène, XXXI*a*, et 0,05 g. de CrO_3, dans 5 cm³ d'acide acétique. Après hydrolyse et extraction au benzène, un lavage au carbonate n'élimine aucune fraction acide. Le produit brut est lavé à l'éther $F_{inst.}$ 190°. Poids obtenu : 0,03 g. Rendement : 30 o/o.

Ce produit d'oxydation, recristallisé de l'acide acétique, ne donne pas de dépression en mélange avec la triphényl-2.3.3 indanone préparée en *a*). $F_{inst.}$ 198°.

c) *Isomérisation de l'époxy-2.3 triphényl-1.1.2 indane.* — 10 mg. de dérivé époxy XXXII, sont dissous dans 0,5 cm³ de solution acé-

tique (environ 4 N) d'HBr. La triphénylindanone précipite rapidement. Poids obtenu : 9,5 mg. de F. 190°.

Ce produit, recristallisé de l'acide acétique, est identifié à la triphényl-2.3.3 indanone préparée en *a*). $F_{inst.}$ 198°.

L'isomérisation dans l'acide sulfurique est plus lente, ce qui explique qu'on ait pu préparer l'époxy XXXII en sa présence.

Acide benzopinacolone orthocarboxylique, XXXIV, $C_{27}H_{20}O_3$. — Une solution de 0,5 g. de triphényl-2.3.3 indanone dans 50 cm³ de potasse méthanolique environ 10 o/o est abandonnée une semaine à l'air sous une garde à CO_2 (potasse).

On concentre et ajoute au volume résiduel environ dix fois son volume d'eau. La partie non dissoute, peu abondante, est extraite à l'éther : c'est, en majeure partie, du produit initial. Après acidification, le précipité est essoré et lavé au méthanol. Losanges (acide acétique). $F_{inst.}$ 233°-234°. Poids obtenu : 0,35 g. Rendement : 65 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 82,63 ; H, 5,14. — Tr. : C, 82,3 ; H, 5,0.

On n'a pas pu décarboxyler cet acide en le chauffant au reflux de la pyridine ou de la quinoléine en présence de chromite de cuivre. L'acide ne s'est pas dissous dans l'hydrate de baryte à $8H_2O$, fondu à 100°.

Oxydation. — On soumet à un bref reflux dans l'acide acétique un mélange de 50 mg. d'acide benzopinacolone *o*.carboxylique et 15 mg. de CrO_3. On hydrolyse immédiatement et extrait à l'éther. La fraction acide, extraite au carbonate, est de l'acide benzoïque : F. 119°5-120°5. Les points de fusion de l'étalon et du mélange sont identiques : 121°-122°. Poids obtenu : 11 mg. Rendement : 70 o/o.

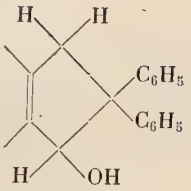
La fraction neutre fond à 114°-115°. Le mélange avec un échantillon pur de diphénylphtalide ($F_{inst.}$ 116°-117°) fond à 115°-116°. Poids obtenu : 31 mg. Rendement : 85 o/o.

CHAPITRE IV

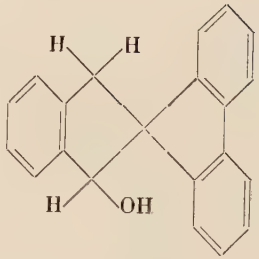
ÉTUDE THÉORIQUE DES RÉARRANGEMENTS EN INDÈNES.

Les indanols disubstitués en 2 ne se déshydratent pas en isoindènes, à structure orthoquinoïde, mais en une série d'indènes normaux, comme il est indiqué au chapitre précédent. L'ensemble de ces réarrangements (tableau II) mérite d'être examiné du point de vue théorique : cette étude établira finalement que les isoindènes espérés ne figurent pas dans ces réactions, même comme produits intermédiaires.

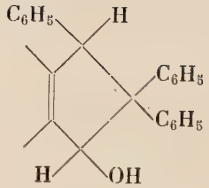
TABLEAU II



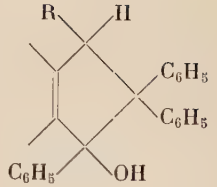
XII



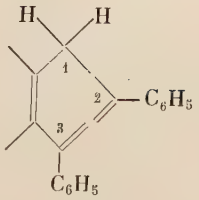
XIII



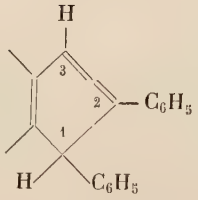
XIV



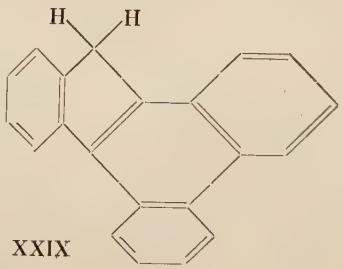
XV*a* R = H
XV*b* R = C_6H_5



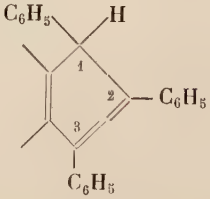
XXXII



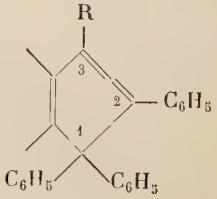
XXVIII



XXIX



XXIV

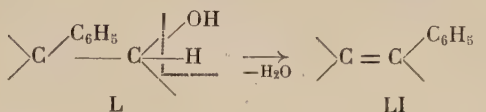


XXXI*a* R = H
XXXI*b* R = C_6H_5

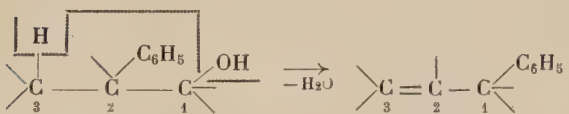
Ces transpositions sont du type rétropinacolique, lorsque le sommet 1 voisin du carbone quaternaire en 2, porte un hydroxyle secondaire.

Ceci apparaît sur le schéma L → LI, qui résume les transformations (tableau II) du diphényl-2.2 indanol, XII, en diphényl-2.3 indène, XXVII, du diphénylène-2.2 indanol, XIII, en dibenzo-1.2.3.4 fluorène, XXIX, du triphényl-2.2.3 indanol. XIV, en triphényl-1.2.3 indène, XXIV.

Le groupement migrateur est figuré par C_6H_5 pour fixer les idées ; le fluorénylidène serait représenté de manière analogue. Dans la suite de ce chapitre, tout ce qui concerne le diphényl-2.2 indanol, s'appliquera identiquement au diphénylène-2.2 indanol.



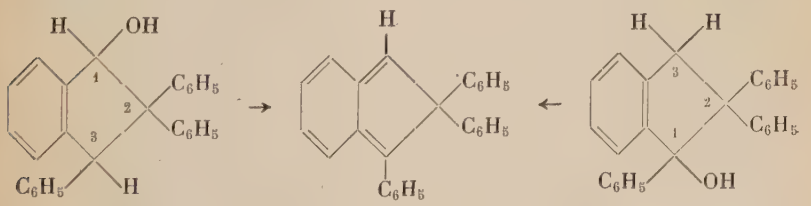
L LI



LII LIII

Mais on ne peut plus représenter aussi simplement la formation (tableau II) du diphényl-1.2 indène, XXVIII, à partir du diphényl-2.2 indanol, XII, ni le passage aux triphényl-1.1.2 et tétraphényl-1.1.2.3 indènes, XXXI*a* et *b*, où apparaît un nouveau sommet quaternaire en 1. Il faut faire intervenir ici l'hydrogène que tous ces indanols portent au sommet 3. Le schéma précédent serait complété par LII → LIII. Tout se passe alors comme s'il y avait eu déshydratation transannulaire, entre les sommets 1 et 3, avec production transitoire de la forme isoindénique désirée, laquelle se réarrangerait aussitôt en indène ordinaire.

En réalité, il n'en est rien. Cette interprétation est à rejeter pour deux raisons. La première est évidente au seul examen des formules de deux indanols isomères, triphényl-2.2.3, XIV, et triphényl-1.2.2, XV*a*, qui, s'ils étaient le siège d'une déshydratation-1.3, donneraient le même triphényl-1.2.2 isoindène, LIV.



XIV LIV XV*a*

On ne comprend pas, en effet, pourquoi, dans les mêmes conditions expérimentales, cet isoindène se réarrangerait, dans un cas, uniquement en triphényl-1.2.3 indène, XXIV, dans l'autre, uniquement en triphényl-1.1.2, XXXI*a*.

Le second argument s'inspire d'une analyse systématique, toujours purement formelle, des deux mécanismes possibles destinés à rendre compte des migrations observées. On constatera alors que les résultats précédents (tableau II) s'interprètent facilement en généralisant la théorie classique de la transposition de Wagner-Meerwein, mais que, par contre, en adoptant un intermédiaire isoindénique, il y a toujours désaccord avec l'expérience, soit sur le nombre, soit sur la nature des isomères prévus.

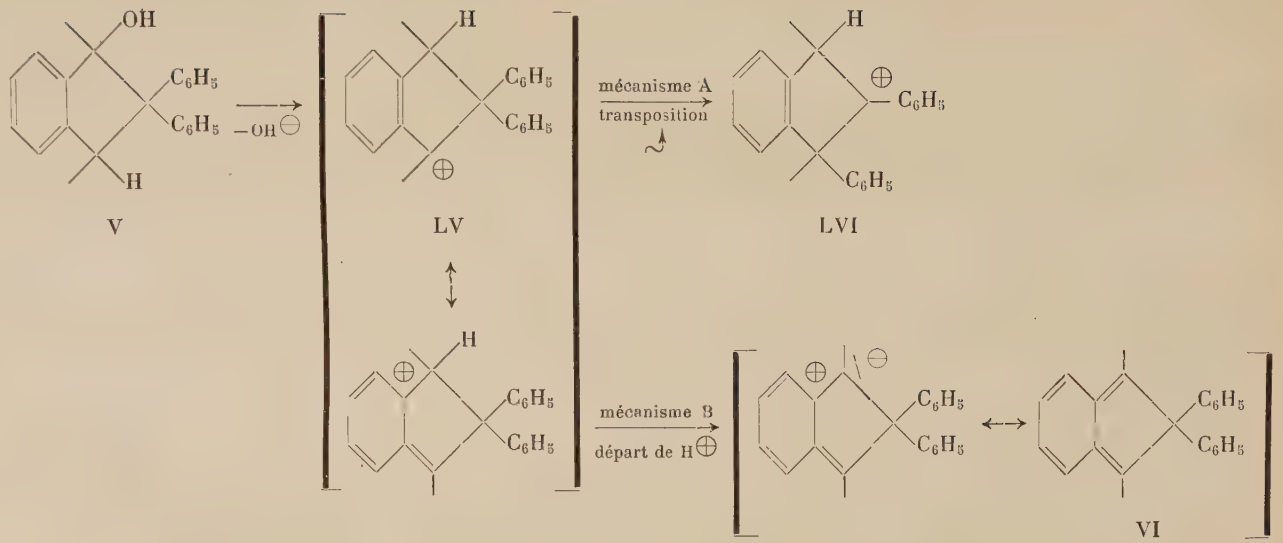
La première étape, communément admise depuis l'hypothèse féconde de Whitmore (34), dans ce genre de réarrangements anionotropiques, est la production en milieu acide, d'un ion carbénium, LV (tableau III), par arrachement de l'ion hydroxyle, $OH^{\ominus}$.

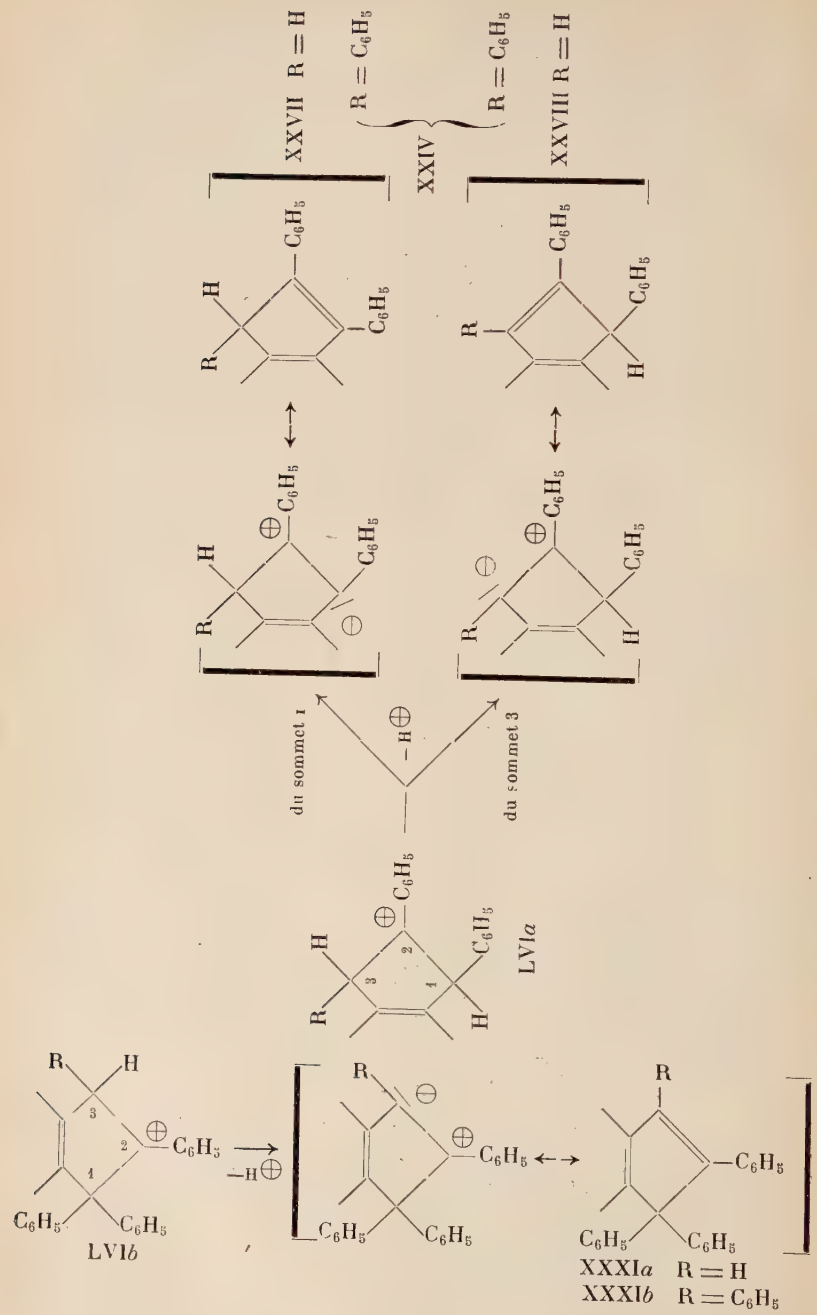
Par suite, pour achever la réaction globale de déshydratation en indènes normaux, il reste deux opérations à effectuer : le départ d'un proton $H^{\oplus}$, et une transposition. Comme il n'y a que deux manières de disposer l'ordre selon lequel se succèdent ces deux dernières étapes, il y a deux mécanismes possibles, et deux seulement. En fait commencer par la migration est équivalent au schéma classique (mécanisme A), et on verra que chasser d'abord le proton revient à se servir de l'intermédiaire orthoquinoïde (mécanisme B).

Dans le mécanisme A, l'ion LV se stabilise par transposition d'un phényle substituant en 2, qui vient sur le sommet 1 avec son doublet électronique, de façon à former un nouvel ion LVI. Enfin, la molécule se désactive en perdant un proton. Il se crée ainsi une charge négative au voisinage du carbénium ; on reconnait là une forme limite de double liaison. Pour les indanols secondaires, qui fournissent l'ion LVI*a*, on conçoit que ce proton puisse partir soit du sommet 1, soit du sommet 3, ce qui aboutit à un mélange de deux indènes. Ces deux hydrocarbures sont distincts en général, sauf si le sommet 3 porte aussi un phényle (cas du triphényl-2.2.3 indanol-1, XIV, tableau II) : alors, quel que soit le sommet qui perd son proton, on arrive au même triphényl-1.2.3 indène, XXIV. Pour les indanols tertiaires, le seul proton disponible sur l'ion LVI*b* est celui qui est figuré au sommet 3 : il ne se forme donc qu'un seul indène.

Dans le mécanisme B (tableau III), le doublet électronique qui vient neutraliser la charge $\oplus$ du sommet 1 de l'ion LV, n'est plus celui du phényle migrateur, mais provient par résonance, du noyau benzénique du squelette indanique. Il est alors manifeste que le départ du proton figuré sur l'ion LV conduit à l'isoindène VI. L'étape finale est la migration de l'un des phényles géminés-2 ; celui ci se

TABLEAU III


OH
C_6H_5
C_6H_5
H
$-OH^{\ominus}$
V
H
C_6H_5
C_6H_5
$\oplus$
LV
mécanisme A
transposition
H
$\oplus$
C_6H_5
C_6H_5
LVI
H
$\oplus$
C_6H_5
C_6H_5
mécanisme B
départ de $H^{\oplus}$
$\oplus$
$\ominus$
C_6H_5
C_6H_5
C_6H_5
C_6H_5
VI


XXVII R = H
R = C6H5
XXIV
R = C6H5
XXVIII R = H
du sommet 1
−H⊕
du sommet 3
LVIa
LVIb
XXXIa R = H
XXXIb R = C6H5

détache avec son doublet de liaison, dont la charge négative l'oriente nécessairement vers un sommet positif. Cette polarité positive apparaît indifféremment au sommet 1 ou au sommet 3 de l'isoindène VI ; il suffit d'écrire les formules limites où la résonance benzénique est rétablie à l'aide de l'un des doublets électroniques aboutissant soit au sommet 1, soit au sommet 3. Après la transposition, les deux charges opposées sont voisines et constituent une structure-limite d'indène normal. Dès lors, le mécanisme B conduit aux résultats suivants : les diphényl-2.2, et tétraphényl-1.2.2.3 indanols, XII et XV*b* (tableau II), fournissent des isoindènes symétriques du type LVII qui ne peuvent se réarranger qu'en un seul produit, à savoir, respectivement, le diphényl-1.2 indène, XXVIII et le tétraphényl-1.1.2.3 indène XXXI*b*. Par contre, le triphényl-1.2.2 isoindène, LIV, issu à la fois des triphényl-2.2.3 et triphényl-1.2.2 indanols, XIV et XV*a* (voir ci-dessus), n'est plus symétrique et peut se transformer en deux indènes distincts, triphényl-1.1.2 et triphényl-1.2.3, XXXI*a* et XXIV.

En définitive, on aboutit à l'alternative que résume le tableau IV, où on a mis à part les hydrocarbures qui ne peuvent servir à caractériser les deux mécanismes, parce qu'ils leur sont communs. Ce sont les résultats portés dans les colonnes extrêmes qu'il faut confronter

Tableau IV

Indanol initial	Indène propre au mécanisme A	Indène commun aux mécanismes A et B	Indène propre au mécanisme B
Diphényl-2.2	Diphényl-2.3	Diphényl-1.2	
Diphénylène 2.2	Dibenzofluorène	Dihydrophénanthrèno-	
Triphényl-2.2.3		Triphényl-1.2.3	Triphényl-1.1.2
Triphényl-1.2.2		Triphényl-1.1.2	Triphényl-1.2.3
Tétraphényl-1.2.2.3		Tétraphényl-1.1.2.3	

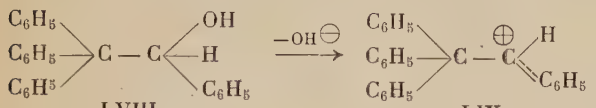
avec l'expérience. La réponse est nette : les deux hydrocarbures propres au mécanisme A ont été isolés, l'un et l'autre, tandis qu'aucun des hydrocarbures propres au mécanisme B ne s'est formé en quantités décelables. Cette interprétation ionique laisse donc peu d'espoir d'atteindre par de telles réactions de déshydratation transannulaire, la structure isoindénique VI encore inconnue.

On a obtenu aussi les hydrocarbures communs aux deux mécanismes A et B, à l'exception du (dihydro-9′10′ phénanthrèno-9′.10′)-1.2 indène, XXX, qui est justement le seul produit possible selon le mécanisme B. La raison vraisemblable de cette absence est que, ici, la structure la plus résonnante est aussi la moins gênée stérique-

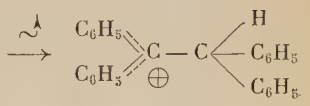
R
C6H5
C6H5
R
LVII
XXVIII R = H
XXXIb R = C6H5
H
C6H5
C6H5
C6H5
LIV
XXXIa
XXIV

ment : le dibenzo-1.2.3.4 fluorène, XXIX, est hautement conjugué et plan, tandis que la molécule XXX serait non seulement moins aromatique mais encore gauchie et légèrement tendue (modèles de Stuart). Au contraire, le gain d'énergie de résonance du diphényl-2.3 indène, XXVII, par rapport au diphényl-1.2, XXVIII, est diminué par l'encombrement des deux phényles en 3 et en 2 du premier, qui ne peuvent se trouver ensemble dans le plan de l'indène.

On souhaiterait voir précisée la cause de ces transpositions. Il est malheureusement difficile de déterminer pourquoi l'ion réarrangé est plus stable que l'ion initial. Dans l'exemple analogue, de la déshydratation du phényltrityl-carbinol, LVIII, il est admis que les



LVIII LIX



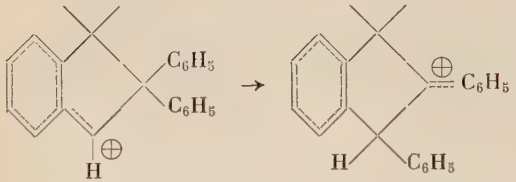
LX

charges sont mieux réparties dans l'ion transformé LX, que dans le premier ion LIX, les phényles étant considérés comme négativants. Comme il ne s'agit ici que de substituants arylés, c'est surtout un gain d'énergie de résonance qui intervient.

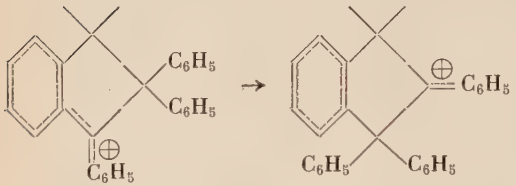
Cette énergie est illustrée de manière très simple par le domaine d'extension des électrons π. Ce domaine englobe toujours le carbone plan du carbénium (35), mais il est limité par les carbones tétraédriques qui forment barrière, si l'on néglige l'hyperconjugaison. Par exemple, dans l'ion LIX, un seul phényle substituant est en relation avec le carbénium (trait ponctué), tandis que les trois autres phényles sont isolés ; dans l'ion LX, deux phényles sont reliés par l'intermédiaire du nouveau carbénium (traits ponctués) et il n'y en a plus que deux d'isolés : l'ion LX est plus stable que l'ion LIX.

Dans le cas qui nous préoccupe, cette représentation n'est d'aucun secours. Le domaine des électrons π conserve la même étendue pour les ions LXI et LXII dérivés des indanols secondaires, mais il diminue en passant de l'ion LXIII à l'ion LXIV dans les transpositions des indanols tertiaires. Le désaccord s'aggrave quand on constate que dans tous les cas l'isoindène interdit, LXV, devrait être le plus favorisé. Le calcul des énergies de ces ions intermédiaires (39), dans le cadre de l'approximation Vroelant-Daudel, ou, plus rigoureusement, selon la méthode des orbitales moléculaires, ne s'accorde pas mieux à l'expérience : les réarrangements des indanols secondaires

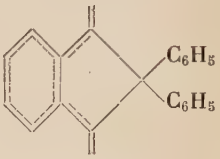
sont encore isoénergétiques, et ceux des indanols tertiaires, endoénergétiques ; seul le passage aux isoindènes serait exoénergétique.



LXI LXII

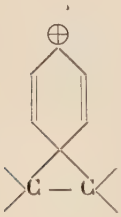


LXIII LXIV

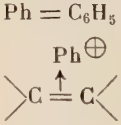


LXV

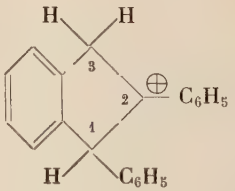
Cette divergence ne doit pas surprendre. Il a été commode dans la théorie précédente de séparer nettement les étapes pour classer toutes les combinaisons possibles. En réalité le processus est continu et de nombreux symboles ont été proposés pour représenter en une seule figure les deux ions distingués auparavant : structure cyclique LXVI de Winstein (36) ou complexe π LXVII de Dewar (37).



LXVI



LXVII



LXVIII

Ainsi se trouve exactement limitée la validité des formules ioniques écrites précédemment. En particulier, on a montré sur l'ion réarrangé LXVIII provenant du diphényl-2.2 indanol XII que le proton pouvait partir soit du sommet 1, soit du sommet 3, pour engendrer soit le diphényl-2.3, soit le diphényl-1.2 indène, XXVII ou XXVIII (tableau II). Dans cette formule LXVIII, l'hydrogène tertiaire en 1 paraît plus mobile que ceux du sommet 3, et on est tenté de prédire une prédominance de diphényl-2.3 indène. Ce serait

oublier que bien d'autres schémas sont possibles où le phényle a quitté 2 sans avoir encore pris sa place en 1, au moment où se décroche le proton ; alors, il n'est plus concevable que le phényle migrateur active le sommet 1, puisqu'il n'y est pas encore fixé.

Paris, Collège de France,
Laboratoire de Chimie Organique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ch. Dufraisse et S. Ecary. — *C. R.*, 1946, **223**, 735.
2. Ch. Dufraisse et S. Ecary. — *C. R.*, 1946, **223**, 1143.
3. Mme P. Ramart. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], **35**, 198.
4. W. Schlenk, H. Hillemann et I. Rodloff. — *Lieb. Ann.*, 1931, **487**, 147.
5. W. Wislicenus et W. Mocker. — *Ber.*, 1913, **46**, 2783.
6. W. K. McEwen. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1127.
7. Menschutkin. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1880 [5], **20**, 311.
8. J. Gyr. — *Ber.*, 1908, **41**, 4317.
9. H. O. Jenkins. — *J. Chem. Soc.*, **1940**, 1448.
10. J. Schmidlin et H. H. Hodgson. — *Ber.*, 1908, **41**, 441.
11. H. G. Rule et J. Bain. — *J. Chem. Soc.*, **1930**, 1897.
12. C. Bertin. — *Anal. Chem. Acta*, 1952, **7**, 105.
13. J. F. J. Dippy. — *Chem. Rev.*, 1939, **25**, 180.
14. C. S. Marvel. — *Org. Syn.*, 1932, coll. vol. **1**, 224.
15. R. T. Arnold W. E. Parham et R. M. Dodson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2439.
16. A. Bistrzycki et A. Landtwing. — *Ber.*, 1908, **41**, 690.
17. J. N. Brönsted. — *J. Chem. Soc.*, 1921, **119**, 591.
18. W. Schlenk et E. Bergmann. — *Lieb. Ann.*, 1928, **463**, 258 à 268.
19. J. F. Norris, R. Thomas et B. M. Brown. — *Ber.*, 1910, **43**, 2959.
20. C. R. Hauser et B. D. Hudson. — *Org. Réact.*, 1942, **1**, 286.
21. E. Rothstein et R. W. Saville. — *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1946.
22. A. Haller et E. Bauer. — *Ann. Chim.*, 1921 [9], **16**, 345.
23. H. Adkins et H. R. Billica. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3119.
24 Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et F. Baylocq. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928 [4], **43**, 1374.
25. E. P. Kohler. — *Am. Chem. J.*, 1908, **40**, 225.
26. P. Ruggli. — *Lieb. Ann.*, 1917, **414**, 125.
27. C. F. Koelsch. — *J. org. Chem.*, 1938, **3**, 456.
28. P. E. Gagnon, L. Gravel et G. L. Hust. — *Can. J. Research.*, 1945, **23**, B, 195.
29. J. Rigaudy. — *C. R.*, 1949, **228**, 253.
30. W. E. Bachmann et J. M. Chemerda. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2358.

31. A. Drekhoff et M. Tiffeneau. — Bl., 1922, **31**, 255.
32. E. Bergmann et F. Bergmann. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1806.
33. C. F. Koelsch. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3388.
34. F. C. Whitmore. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3274.
35. P. D. Bartlett. — Bl., 1951 [5], **18**, 101 C.
36. S. Winstein. — Bl., 1951 [5], **18**, 58 C.
37. J. S. Dewar. — Bl., 1951 [5], **18**, 74 C.
38 Voir, entre autres, C. West Churchman. — *Ind. Eng. Chem. anal.*, éd., 1946, **18**, 267.
39. M. Roux, M. Vaillant et R. Daudel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953 [5], **20**, 491.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS ORGANIQUES DU LITHIUM (*)

Par Jeanne THIEC

INTRODUCTION

Depuis les travaux de Ziegler et Colonius (1), datant de 1930, nous savons préparer directement les combinaisons organiques du lithium, ou plus brièvement les lithiens, par action du lithium sur un halogénure d'aryle ou d'alcoyle dans un solvant approprié. Ce solvant est généralement l'éther pour les lithiens aromatiques et le méthyllithium, l'éther de pétrole (2) pour les autres lithiens. Le lithien ne réagit que lentement sur l'halogénure non encore attaqué, il est soluble dans les solvants indiqués et stable en solution.

A côté de cette préparation directe des lithiens, deux autres méthodes générales de préparation sont actuellement utilisées : 1° L'interconversion halogène-lithium, qui se produit dans l'action d'un halogénure organique sur un lithien. 2° La métalation ou remplacement d'un hydrogène lié à un carbone par du lithium.

Sur le lithien lui-même, une étude de Rogers et Young (3) *a*), sur le moment électrique du *n*.butyllithium, nous apprend que la liaison C — Li, du moins pour les lithiens aliphatiques, est essentiellement covalente, avec caractère ionique partiel. Pour Mikhaïlov et Chernova (3) *b*), il y a deux types de composés organo-alcalins : ceux dont le lien C — M est covalent, avec caractère ionique partiel et ceux qui sont colorés et possèdent une vraie structure ionique complexe. Wittig, Meyer et Lange (3) *c*) ont mesuré les masses moléculaires de quelques lithiens, en solution, par une méthode ébullioscopique et ils ont trouvé que les lithiens sont fortement associés.

Les préparations réalisées à partir des lithiens, en ces dernières

---

(*) Thèse présentée le 21 mai 1953 à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences physiques.

(1) K. Ziegler et H. Colonius, *Ann. der Ch.*, 1930, **479**, 135.

(2) H. Gilman, W. Langham et F. Moore, *J. Am. Ch. Soc.*, 1940, **62**, 2327.

(3) *a*) M. Rogers et A. Young, *J. Am. Ch. Soc.*, 1946, **68**, 2748 ; *b*) Mikhaïlov et Chernova, *Dok. Akad. Nauk*, 1950, **70**, 237 ; *c*) G. Wittig, F. Meyer et G. Lange, *Ann. der Ch.*, 1951, **571**, 167.

années, ont été extrêmement nombreuses ; comme étude d'ensemble de la question, il nous faut citer la mise au point de Wittig (4) *a*) qui date de 1940 et plus récemment l'étude de Jones et Gilman (4) *b*) sur l'échange halogène-métal à partir des lithiens. Au point de vue réactivité, Gilman, dans une étude des organo-métalliques (5), place les lithiens entre les dérivés sodés, de réactivité plus grande et les dérivés du béryllium et du magnésium dont la réactivité est moindre. Le plus souvent, il n'existe dans le comportement des lithiens et des magnésiens qu'une différence de degré mais, parfois aussi, leurs réactions sont différentes et ceci rend également importants ces deux moyens de synthèse organique.

C'est l'aspect de grande réactivité qui a été le plus souvent mis en évidence dans les réactions des lithiens, aussi, nous a-t-il paru intéressant de *chercher, au contraire, leur limite de réactivité par effet stérique*. Notre travail comporte deux parties que nous allons exposer successivement :

1re *partie :* L'empêchement stérique dans la carbonatation des lithiens.

2e *partie :* Rôle du facteur stérique dans d'autres réactions du lithien du chlorhydrate de pinène.

PREMIÈRE PARTIE

L'EMPÊCHEMENT STÉRIQUE DANS LA CARBONATATION DES LITHIENS

EXPOSÉ DE LA QUESTION

La carbonatation des magnésiens a servi de point de départ à l'étude de la carbonatation des lithiens. On peut distinguer trois méthodes de carbonatation :

Méthode A : On fait passer un grand excès de gaz carbonique sec, dans la solution de magnésien maintenue à température donnée (6).

Méthode B : Le magnésien est projeté, peu à peu, dans un courant de CO_2 ; ceci permet de se trouver, à chaque instant, en présence d'un gros excès de gaz carbonique (7).

(4) *a*) G. Wittig, *Ang. Ch.*, 1940, **53**, 241 ; *b*) R. Jones et H. Gilman, *Organic Reactions*, Adams, Wiley, N. Y. 1951, VI, chap. 7, 339.

(5) H. Gilman, *Organic Chemistry. An advanced Treatise*, Wiley, N. Y. 1949 ; H. Gilman, chap. V, 489-580.

(6) F. Bodroux, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 [3], **31**, 26.

(7) H. Gilman et S. Harris, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1931, **50**, 1052.

Méthode C : Le magnésien est ajouté à de l'anhydride carbonique solide.

La carbonatation d'un magnésien peut être plus complexe qu'une simple addition de 1 mol. de CO_2 : C_6H_5MgBr carbonaté sans précaution donne, à la fois, l'acide benzoïque, la benzophénone et le triphénylcarbinol ([8]). Ceci s'exprime par les équations suivantes ([9]) :

$$\begin{aligned} RMgX + CO_2 &\rightarrow RCO_2MgX \\ RCO_2MgX + RMgX &\rightarrow R-CO-R \\ R-CO-R + RMgX &\rightarrow R_3\equiv COMgX \end{aligned}$$

Bodroux ([6]) et surtout Gilman et Parker ([10]) ont montré qu'en se plaçant dans des conditions bien précises, on peut arrêter la réaction à l'acide. *Pour les lithiens*, l'étude a été faite par Gilman et Van Ess ([9]). Ils ont conclu que les lithiens aromatiques donnent, avec le gaz carbonique, surtout de la cétone et non pas d'alcool tertiaire. Or, la benzophénone par exemple réagit vivement avec C_6H_5Li pour donner le triphénylcarbinol et pour expliquer cet ensemble de faits, ils ont proposé de remplacer les équations valables pour les magnésiens par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} RLi + CO_2 &\rightarrow RCO_2Li \\ RCO_2Li + RLi &\rightarrow R-\underset{\displaystyle LiO \quad OLi}{\overset{\displaystyle \diagup \quad \diagdown}{C}}-R \end{aligned}$$

où le complexe dilithié est inactif vis-à-vis de R — Li. Pour obtenir l'acide, Gilman et Van Ess recommandent d'opérer à basse température, avec une grande concentration de CO_2 (CO_2 solide).

Nous pouvons résumer dans un tableau leurs résultats fondamentaux (p. 54). Les méthodes A, B et C ont été définies page 52.

Depuis ces travaux fondamentaux, les lithiens ont été souvent carbonatés ; pour avoir des rendements convenables en acides, la plupart des auteurs ont carbonaté par addition du lithien à CO_2 solide. Cette méthode a souvent servi à caractériser le lithien formé, ou dans une métalation ([12]), ou dans l'interconversion halogène-lithium ([4] *b*), ou dans l'action des lithiens sur d'autres organo-métalliques ([4] *a*). Quand la carbonatation a été faite par le gaz carbonique, les rendements en acides ont été généralement très faibles ([13] *a*) et ([13] *b*). On

---

([8]) G. Schroeter, *Ber. Chem. Gesells.*, 1903, **36**, 3005.
([9]) H. Gilman et P. Van Ess, *J. Am. Ch. Soc.*, 1933, **55**, 1258.
([10]) H. Gilman et H. Parker, *J. Am. Ch. Soc.*, 1924, **46**, 2816.
([11]) H. Gilman, W. Langham et A. Jacoby, *J. Am. Ch. Soc.*, 1939, **61**, 106.
([12]) H. Gilman et R. Young, *J. Am. Ch. Soc.*, 1934, **56**, 1415.
([13]) *a)* G. Wittig, U. Pockels et H. Dröge, *Ber. Chem. Gesells.*, 1938, **71**, 1903 ; *b)* G. Wittig et U. Pockels, *Ber. Chem. Gesells*, 1939, **72**, 89.

Lithiens	Méthode A	Méthode B	Méthode C
Phényllithium	4 o/o acide + 70 o/o cétone à 0° ; 1,6 o/o acide + 76 o/o cétone à 35°	37 o/o acide + 8,7 o/o alcool goutte à goutte ; 47,5 o/o acide + 8,1 o/o alcool par jets à 0°	60 o/o acide + 15,4 o/o cétone
o.tolyllithium	35 o/o acide (0°-15°)		
p.tolyllithium	1 o/o acide + 77-81 o/o cétone 0°-15°		56,8 o/o acide + 16,3 o/o cétone [11]
n.butyllithium	45-50 o/o cétone à 0° ; 13 o/o cétone + alcool t. ord.		

peut citer comme exceptions les expériences de Bachman et Pence [14] *a*) et celles de Tucker et Whalley [14] *b*). Ces derniers ont noté que l'usage de CO_2 solide n'améliorait pas le rendement, en acide, dans la carbonatation du fluorényllithium.

En résumé, il est admis que lithiens et magnésiens se comportent différemment vis-à-vis de CO_2 : grâce à leur grand pouvoir réactionnel, les lithiens donnent essentiellement des cétones, avec le gaz carbonique. Corrélativement à ces idées, la réaction $RCO_2Li + R'Li$ s'appelle la méthode de Gilman de préparation des cétones. Si l'on veut obtenir l'acide par carbonatation d'un lithien, on recommande l'usage de l'anhydride carbonique solide.

Toutefois, si nous reprenons le travail fondamental de Gilman et Van Ess (p. 53), nous pouvons faire les deux remarques suivantes : 1° En se plaçant dans les conditions favorables de Gilman et Harris [7], ces auteurs ont pu obtenir, avec CO_2 gazeux et C_6H_5Li, 47,5 o/o d'acide et 8,1 o/o d'alcool tertiaire ; ceci prouve que pour être valables les règles précédentes doivent bien préciser la technique employée. 2° Gilman et Van Ess carbonatant l'orthotolyllithium par le gaz carbonique ont préparé 35 o/o d'acide orthométhylbenzoïque et ils ont attribué ce fait exceptionnel à l'effet stérique.

Notre travail basé sur ces deux observations a été le suivant : 1° Nous avons étudié, à nouveau, *la carbonatation du phényllithium* afin de préciser le mécanisme des réactions pour les méthodes A et B.

---

[14] *a*) W. Bachman et L. Pence, *J. Am. Ch. Soc.*, 1937, **59**, 2339 ; *b*) H. Tucker et M. Whalley, *J. Ch. Soc.*, 1949, 50.

2° Ces méthodes de carbonatation étant acquises, nous les avons appliquées à la *carbonatation de certains lithiens présentant de l'encombrement stérique*. Il est, *a priori*, probable que l'effet stérique doit empêcher la formation de cétones très encombrées et que l'on doit obtenir de bons rendements en acides. Quand la carbonatation du magnésien était connue, nous avons comparé lithien et magnésien.

Nous allons exposer successivement les :
carbonatation du phényllithium,
carbonatation de l'orthotolyllithium,
préparation et carbonatation du triisopropyl-2-4-6 phényllithium,
préparation et carbonatation du tétraisopropyl-2-3-5-6 phényllithium,
préparation et carbonatation du di *t*.butyl-2-5 phényllithium,
préparation et carbonatation du lithien du chlorhydrate de pinène.

Nous avons enfin rassemblé les résultats afin de dégager le rôle de la technique d'une part, de l'effet stérique d'autre part, dans la carbonatation des lithiens par le gaz carbonique.

CARBONATATION DU PHÉNYLLITHIUM

Préparation du phényllithium. — Ce lithien se prépare aisément par action directe du bromobenzène sur le lithium, dans l'éther ([15]); pour le dosage, on hydrolyse le lithien et on dose la lithine formée par de l'acide sulfurique titré. Les rendements dépassent 90 o/o.

Phényllithium.

Carbonatation du phényllithium. — Comme nous l'avons rappelé (p. 52), il y a deux façons de carbonater un lithien par CO_2 gazeux. 1° Le lithien, dans l'éther, est pris dans sa totalité, ou bien, on l'agite en atmosphère carbonique et on peut construire la courbe de fixation du gaz (méthode A'), ou bien, on fait passer, à sa surface, un courant de gaz carbonique en excès (méthode A). 2° Le lithien, dans l'éther, est introduit, peu à peu, dans l'atmosphère carbonique. Ce gaz peut saturer de l'éther, lui-même au contact du gaz carbonique ; le lithien est introduit par jets dans l'appareil agité à la main (méthode B'), ou bien, il traverse un grand ballon muni d'agitateur, la solution tombe par gouttes ou par jets sur les ailettes de l'agitateur et est transformée en fines particules dans l'atmosphère carbonique (méthode B). Nous avons appliqué au phényllithium successivement les deux méthodes A' et B' en faisant varier la concentration du lithien et la température.

([15]) H. Gilman, E. Zoellner et W. Selby, *J. Am. Ch. Soc.*, 1933, **55**, 1252.

1° *Application à* C_6H_5Li *de la méthode A'.* — Le lithien a été préparé à partir de 1/6 mol. de bromobenzène : $r = 92$ o/o. La carbonatation a eu lieu à 17° (1 mol. de lithien dans 1 300 cm³ de solution éthérée). On a observé un net échauffement de 17° à 30° environ. Le lithien carbonaté a été versé dans de l'eau acidulée puis la solution éthérée a été agitée avec une solution titrée de soude afin d'entraîner l'acide benzoïque. On a obtenu : 0 o/o d'acide benzoïque + 58 o/o de benzophénone.

2° *Le phényllithium a été carbonaté par la méthode B'.* — *a*) Concentration finale du lithien carbonaté : 1 mol. dans 4 900 cm³ de solution éthérée, température 0°. Nous avons opéré sur 1 443.10⁻⁴ mol. de lithien de rendement égal à 92,5 o/o par rapport au bromobenzène. La courbe de fixation du gaz carbonique a été la suivante (il faut noter que pour établir le volume théorique de gaz carbonique qui devait être fixé, on a tenu compte de la solubilité de ce gaz dans l'éther, soit 2 vol. pour 1 vol.).

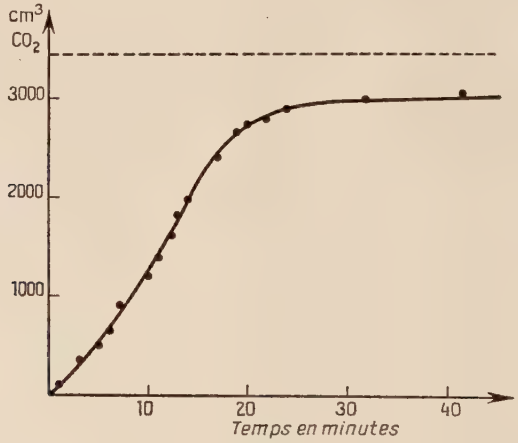


Fig. 1.

Le lithien carbonaté a été traité comme précédemment. Le dosage de l'acide benzoïque a donné : r acide/lithien = 72 o/o, soit r acide/bromobenzène = 66 o/o. Nous avons effectivement obtenu 11,5 *g* d'acide benzoïque, soit r acide/bromobenzène = 60 o/o. La différence est due à la légère solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. Nous avons obtenu, en outre, 1 g de triphénylcarbinol, F = 160°, soit $r = 7$ o/o par rapport au bromobenzène.

La même expérience a été reprise :

b) à 0°, 1 mol. de lithien dans 1 300 cm³ de solution éthérée,

c) à 16°-19°, 1 mol. de lithien dans 4 900 cm³ de solution éthérée.

En groupant les résultats des carbonatations du phényllithium, nous avons le tableau suivant où les rendements sont donnés par rapport aux lithiens :

Méthode A′	Méthode B′		
1 mol. dans 1 300 cm³ 17° à 25°-30°	1 mol. dans 4 900 cm³ 0°	1 mol. dans 1 300 cm³ 0°	1 mol. dans 4 900 cm³ 16°-19°
0 o/o acide + 58 o/o cétone	72 o/o acide + 8 o/o alcool	31 o/o acide + 33 o/o alcool	32 o/o acide + 35 o/o alcool

Etude des résultats. — Le tableau ci-dessus est dans son ensemble en accord avec les résultats de Gilman et Van Ess ([16]) (tableau p. 54). Notre tableau montre clairement l'importance de la technique, de la concentration et de la température dans la carbonatation des lithiens. Si l'on veut un taux élevé en acide, il faut choisir la méthode B′, en solution assez étendue (1 mol. dans 4 900 cm³), et opérer à 0°.

Mécanisme de la carbonatation du phényllithium. — Il reste à expliquer pourquoi on obtient ou de la benzophénone, ou simultanément de l'acide et de l'alcool. Nous avons vu que Gilman et Van Ess expliquent l'obtention de cétone (p. 53) mais ceci n'éclaire en rien les résultats des méthodes B et B′ et nous avons repris cette étude.

1° Nous avons confronté les deux mécanismes de réaction :

a)

$$C_6H_5Li + CO_2 \rightarrow C_6H_5CO_2Li$$

$$C_6H_5CO_2Li + C_6H_5Li \rightarrow C_6H_5 - \underset{\displaystyle LiO \quad OLi}{\overset{\displaystyle \diagup \quad \diagdown}{C}} - C_6H_5$$

soit :

$$2C_6H_5Li + CO_2 \rightarrow C_6H_5 - \underset{\displaystyle LiO \quad OLi}{\overset{\displaystyle \diagup \quad \diagdown}{C}} - C_6H_5$$

b)

$$C_6H_5Li + CO_2 \rightarrow C_6H_5CO_2Li$$

$$C_6H_5CO_2Li + C_6H_5Li + CO_2 \rightarrow C_6H_5 - CO - C_6H_5 + CO_3Li_2$$

soit :

$$2C_6H_5Li + 2CO_2 \rightarrow C_6H_5 - CO - C_6H_5 + CO_3Li_2$$

par l'expérience suivante : nous avons effectué une carbonatation partielle de 92/1 000 mol. C_6H_5Li dans 120 cm³ de solution (1 mol. dans 1 300 cm³) par la méthode A′. Nous avons fixé 20 à 25 o/o de la quantité théorique de CO_2 : 1 mol. de CO_2 pour 1 mol. de C_6H_5Li et immé-

([16]) H. Gilman et P. Van Ess, *J. Am. Ch. Soc.*, 1933, **55**, 1258.

diatement hydrolysé. Nous avons obtenu 44 o/o de benzophénone pure. Donc, *tant qu'on est en présence d'un excès de lithien par rapport à* CO_2, *c'est le premier ensemble de réactions qui a lieu, celui qui exige seulement 1 mol. de* CO_2 *pour 2 mol. de lithien.*

2° Nous avons vérifié que le phényllithium (2 mol.) carbonaté par la méthode A', puis laissé 24 heures en atmosphère carbonique peut réagir à nouveau sur C_6H_5Li (1 mol.). Nous avons obtenu 2 o/o d'acide benzoïque et 37 o/o de triphénylcarbinol.

En résumé, dans la *méthode A'*, les réactions essentielles sont les suivantes. Tant qu'il y a un excès de lithien, vis-à-vis de CO_2, il se forme :

$$2C_6H_5Li + CO_2 \rightarrow C_6H_5 - \underset{\displaystyle LiO \quad OLi}{C} - C_6H_5$$

quand il n'y a plus de lithien disponible, si le contact avec CO_2 se prolonge, on observe la seconde réaction :

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle LiO \quad OLi}{C} - C_6H_5 + CO_2 \rightarrow CO_3Li_2 + C_6H_5 - CO - C_6H_5$$

et ceci permet d'expliquer l'obtention de triphénylcarbinol dans notre dernière expérience. Ce sont là les réactions essentielles mais il doit y avoir également des réactions secondaires car les rendements sont loin d'être quantitatifs.

Dans la *méthode B'*, on a, à chaque instant, excès de gaz carbonique et par suite formation de cétone libre (équations *b* ci-dessus). La cétone libre peut réagir sur le lithien dont l'introduction se poursuit en donnant du triphénylcarbinol. Une partie du benzoate de lithium se sépare, à chaque instant, par insolubilité dans l'éther et on obtient finalement ce qui peut s'accumuler, ou par insolubilité dans l'éther, ou par inactivité dans le milieu, le triphénylcarbinol lithié.

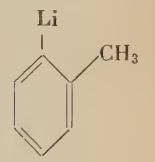
Comparaison au magnésien. — La carbonatation de C_6H_5MgBr donne à $-5°$, $-12°$, 80 à 85 o/o d'acide benzoïque à partir du bromobenzène ([17]). Notre rendement pratique en acide benzoïque par la méthode B' (0°, 1 mol. dans 4 900 cm^3) a été de 60 o/o et nous avons obtenu, en outre, 7 o/o de triphénylcarbinol. Les nombres trouvés sont donc comparables, l'activité plus grande des lithiens se traduit par l'obtention d'un peu d'alcool tertiaire qu'aucune technique ne permet d'éviter complètement.

([17]) H. Gilman, *Synthèses organiques*, trad. franç., Masson, Paris, 1935, 59.

CARBONATATION DE L'ORTHOTOLYLLITHIUM

Préparation de l'orthotolyllithium. — Gilman, Zoellner et Selby ([18]) *a*) et ([18]) *b*) ont préparé ce lithien à partir de l'orthobromotoluène et du lithium ; dans les meilleures conditions, leurs rendements ont atteint 93 et 97 o/o. L'orthochlorotoluène que nous avons d'abord utilisé donne des rendements inférieurs : $r = 64$ o/o.

Carbonatation de l'orthotolyllithium. — Nous avons tout d'abord carbonaté l'orthotolyllithium par la méthode A′ (agitation de la totalité de la solution de lithien en atmosphère carbonique) dans les conditions déjà appliquées au phényllithium : 1 mol. de lithien dans 1 300 cm³ d'éther, à température ordinaire. Après traitement usuel, nous avons obtenu 30 o/o d'acide orthométhylbenzoïque par rapport au lithien et non pas de diorthotolylcétone (F = 72°), ni de triorthotolylcarbinol, F = 110° ([19]).



Orthotolyllithium.

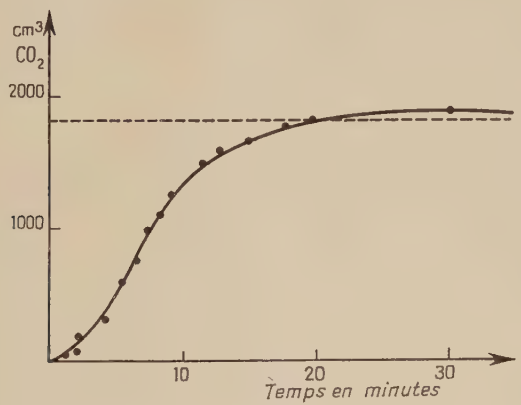


Fig. 2.

Dans un deuxième essai, nous avons appliqué la méthode B′ d'introduction progressive de la solution de lithien dans l'atmosphère carbonique, dans les conditions déjà utilisées pour le phényllithium : 0° et concentration finale du lithien carbonaté, dans l'éther : 1 mol. dans 4 900 cm³. L'expérience a été faite sur 1/10 mol. d'orthobromotoluène avec r lithien = 81 o/o (fig. 2).

([18]) *a*) H. Gilman et E. Zoellner, *J. Am. Ch. Soc.*, 1932, **54**, 1957 ; *b*) H. Gilman, E. Zoellner et W. Selby, *J. Am. Ch. Soc.*, 1933, **55**, 1252.
([19]) A. Faber et W. Nauta, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1942, **61**, 469

Le dosage de l'acide formé a donné : *r* acide/lithien : 90 o/o, soit *r* acide/orthobromotoluène = 73 o/o. Le rendement pratique en acide orthométhylbenzoïque a été de 69 o/o.

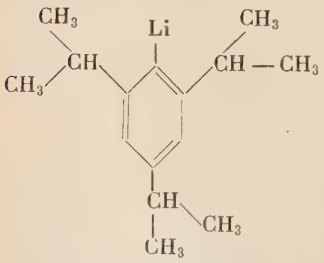
Etude des résultats. — En accord avec Gilman et Van Ess ([20]), nous avons trouvé que l'orthotolyllithium, agité en atmosphère carbonique, conduit à un faible taux d'acide orthométhylbenzoïque : 30 o/o (35 o/o pour Gilman et Van Ess à 0°) et nous n'avons isolé ni diorthotolylcétone, ni triorthotolylcarbinol ; ceci est dû à l'empêchement stérique du groupe méthyle en ortho. Nous avons montré en outre que le rendement en acide est considérablement augmenté si l'on opère, à chaque instant, en présence d'un gros excès de gaz carbonique (méthode B') puisque ce rendement passe de 30 à 90 o/o. Le rendement pratique en acide a été de 69 o/o par rapport à l'orthobromotoluène ; ce rendement est plus faible que celui obtenu par Gilman, Langham et Moore ([21]) à partir de $n.C_4H_9Li$, de l'orthobromotoluène et de CO_2 solide : $r = 83{,}8$ o/o.

Pour les deux méthodes, le rendement obtenu est bien supérieur à ce qui a été trouvé pour le magnésien : la carbonatation du magnésien, par CO_2 solide, conduit à 56,2 o/o d'acide orthométhylbenzoïque par rapport à l'orthobromotoluène ([22]).

Voilà donc un cas où, dans la préparation de l'acide, la carbonatation du lithien par notre méthode B', ou par celle de Gilman, Langham et Moore est plus avantageuse que la carbonatation du magnésien.

PRÉPARATION ET CARBONATATION DU TRIISOPROPYL-2-4-6 PHÉNYLLITHIUM

Préparation du triisopropyl-2-4-6 phényllithium : $C_{15}H_{23}Li$. — Pour obtenir ce lithien, on prépare le triisopropyl-1-3-5 benzène par la réaction de Friedel appliquée au benzène et au chlorure d'isopropyle ([23]). On prépare ensuite le triisopropyl-2-4-6 bromobenzène, comme l'ont fait Fuson et Horning ([24]). Le triisopropyl-2 4-6 bromobenzène bout à 146°-148°, sous 18 mm. Le triisopropyl-2-4-6 phényllithium n'est pas connu. L'action directe du triisopropyl-2-4-6 bromobenzène sur le lithium, dans l'éther, par la méthode de Gilman et Zoellner ([25]) donne difficilement lieu à une réaction



Triisopropyl-2-4-6 phényllithium.

([20]) H. Gilman et P. Van Ess, *J. Am. Ch. Soc.*, 1933, **55**, 1258.
([21]) H. Gilman, W. Langham et F. Moore, *J. Am. Ch. Soc.*, 1940, **62**, 2327.
([22]) P. Austin et J. Johnson, *J. Am. Ch. Soc.*, 1932, **54**, 655.
([23]) G. Gustavson, *Comptes Rendus*, 1905, **140**, 940.
([24]) R. Fuson et E. Horning, *J. Am. Ch. Soc.*, 1940, **62**, 2962.
([25]) H. Gilman et E. Zoellner, *J. Am. Ch. Soc.*, 1932, **54**, 1957.

vive et dans tous les cas, nous avons ajouté 20 o/o, en molécules, de bromobenzène. Dans les différentes expériences, le rendement des deux lithiens possibles a varié entre 58 et 76 o/o (exceptionnellement, on a atteint 91 o/o). Le bromobenzène peut avoir deux rôles différents : 1° Il peut servir uniquement de décapant du lithium et dans ce cas, il donne, comme s'il était seul, le phényllithium avec un rendement propre de 90 o/o environ ; 2° il peut donner le phényllithium qui réagit aussitôt sur le triisopropyl-2-4-6 bromobenzène :

$$C_6H_5Li + (C_3H_7)_3C_6H_2Br \rightarrow C_6H_5Br + (C_3H_7)_3C_6H_2Li.$$

Le rendement final du phényllithium peut, dans ce cas, être presque nul et nous verrons dans l'étude de la carbonatation qu'il y a lieu d'admettre cette seconde hypothèse. En se plaçant dans le cas le plus défavorable (r phényllithium = 90 o/o), on trouve avec les nombres précédents que le rendement en triisopropyl-2-4-6 phényllithium varie entre 50 et 73 o/o (exceptionnellement 90 o/o).

Carbonatation du triisopropyl-2-4-6 phényllithium. — L'acide triisopropyl-2-4-6 benzoïque est connu, il a été préparé par carbonatation du magnésien avec un rendement de 46,9 o/o par rapport au dérivé bromé ; le produit brut fond à 180°-183° et pour le produit très pur : F = 186°-187° ([24]). Newton ([26]) n'a pu réaliser l'hydrolyse de la triisopropyl-2-4-6 benzamide.

La carbonatation du triisopropyl-2-4-6 phényllithium a été effectuée dans trois des cas déjà étudiés pour le phényllithium.

1° *Méthode A'* (agitation de la totalité de la solution de lithien dans le gaz carbonique) : le triisopropyl-2-4-6 phényllithium a été préparé à partir de 1/15 mol. de triisopropyl-2 4-6 bromobenzène et 1/75 mol. de bromobenzène — r lithiens = 56 o/o. Le lithien, en solution éthérée (1 mol. de lithien dans 1 300 cm^3), à température ordinaire, a été agité en atmosphère carbonique. On a observé au début de la réaction une nette élévation de température de 17° à 25°, puis la fixation de CO_2 s'est poursuivie à température ordinaire. Le dosage de l'acide formé a donné r acide/lithien = 53 o/o. On a recueilli effectivement 27 o/o d'acide par rapport au triisopropyl-2-4-6 bromobenzène. L'acide triisopropyl-2-4-6 benzoïque brut, dans cette méthode, est jaune foncé mais son point de fusion est acceptable : F = 178°-180°. On a récupéré, en outre, 32 o/o de triisopropyl-2-4-6 bromobenzène.

2° *Méthode B'* d'introduction progressive de la solution de lithien dans l'atmosphère carbonique.

a) Le lithien a été préparé à partir de 1/12 mol. de triisopropyl-2-4-6 bromobenzène, 1/60 mol. de bromobenzène et 1,31 g de lithium ; r lithiens = 58 o/o. La carbonatation a été réalisée, à 0°, en versant peu à peu le lithien en solution éthérée dans de l'éther saturé de CO_2,

([26]) A. Newton, *J. Am. Ch. Soc.*, 1943, **65**, 2441.

en atmosphère carbonique (la concentration finale était de 1 mol. de lithien dans 4 900 cm³ de solution). Le dosage de l'acide a donné *r* acide/lithien = 87 o/o et on a obtenu effectivement : *r* acide/dérivé bromé = 43 o/o. L'acide brut est un produit blanc de F = 185°-187° En outre, dans la solution éthérée, on a récupéré 15 o/o de triisopropyl-2-4-6 bromobenzène.

b) La même expérience a été faite à 14°-16°, *r* lithiens = 69 o/o, *r* acide/lithien = 76 o/o (fig. 3).

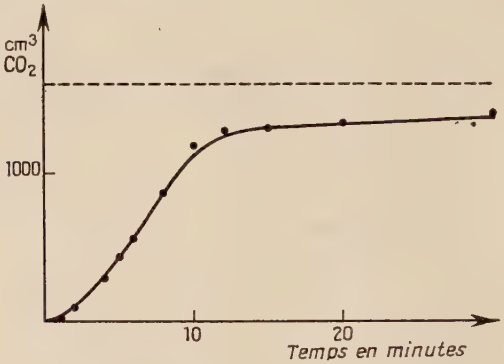


Fig. 3.

Le rendement effectif : *r* acide/dérivé bromé a été de 48 o/o. Le produit brut est blanc, son point de fusion est 176°-179°.

Etude des résultats. — Dans le triisopropyl-2-4-6 phényllithium, l'encombrement stérique joue un rôle important; c'est pourquoi, la méthode de carbonatation A′ qui ne donne pas d'acide benzoïque avec C_6H_5Li, donne, par rapport au lithien, 53 o/o d'acide triisopropyl-2-4-6 benzoïque. La méthode B′, qui donne des résultats satisfaisants dans le cas de C_6H_5Li conduit à des résultats corrects, non seulement à 0° (*r* acide/lithien = 87 o/o) mais encore à la température ordinaire (*r* acide/lithien = 76 o/o). Il est à remarquer que le produit brut obtenu par la méthode B′ à 0°, 1 mol. dans 4 900 cm³, *r* acide = 87 o/o, est de loin le plus pur. En effet, il s'égale par le point de fusion aux produits les plus purs préparés par Fuson et Horning ([21]). Or, si le triisopropyl-2-4-6 phényllithium avait été mélangé au phényllithium ayant servi au démarrage, c'est pour cette méthode B′, à 0°, en solution diluée, qu'il aurait donné le plus d'acide benzoïque donc que l'acide triisopropyl-2-4-6 benzoïque aurait été le plus impur. Comme il n'en est rien, on est amené à dire qu'il n'y a pas de phényllithium au moment de la carbonatation. Le mécanisme de démarrage est donc essentiellement le suivant :

$$C_6H_5Br + 2Li \rightarrow C_6H_5Li + BrLi$$
$$C_6H_5Li + (C_3H_7)_3C_6H_2Br \rightarrow C_6H_5Br + (C_3H_7)_3C_6H_2Li.$$

Fuson et Horning ([24]) carbonatant le magnésien du triisopropyl-2-4-6 bromobenzène, par l'anhydride carbonique solide, ont obtenu 46,9 o/o d'acide par rapport au dérivé bromé. En passant par le lithien et en carbonatant par le gaz carbonique, nous avons isolé 48 o/o d'acide triisopropyl-2-4-6 benzoïque par rapport au dérivé bromé et ce rendement a même été dépassé par la suite. *Voilà donc un cas où magnésien et lithien sont équivalents pour la préparation des acides correspondants.*

PRÉPARATION ET CARBONATATION DU TÉTRAISOPROPYL-2-3-5-6 PHÉNYLLITHIUM

Remarques préliminaires. — Le tétraisopropyl-1-2-4-5 benzène est un nouveau cas de molécule à la fois très symétrique et très encombrée. Vavon et ses élèves ([27]) en ont préparé les dérivés nitré, aminé, bromé sur le noyau, le magnésien et l'acide. Newton ([28]), de son côté, a préparé les dérivés nitré, aminé et la tétraisopropyl-2-3-5-6 benzoquinone mais il a échoué pour les dérivés bromé et acétylé et pour le sulfochlorure car dans ces cas, l'atome ou radical s'est fixé, non dans une place libre du noyau, mais à la place d'un isopropyle. Le lithien correspondant n'est pas connu. Le tétraisopropyl-1-2-4-5 benzène se prépare par la méthode de Kirrmann et Graves ([29]), par action de l'alcool isopropylique sur le benzène, en présence d'acide sulfurique concentré. Nous avons pris un alcool isopropylique technique et un oléum à 20 o/o. Le rendement est de $r = 65$ o/o, le carbure fond à 118°.

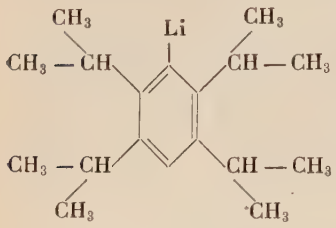
Le tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzène ($C_{18}H_{29}Br$) se prépare par analogie avec le dérivé bromé du durol par action du brome sur le carbure, en solution chloroformique, à froid, sans catalyseur. A la distillation, sous 20 mm., on recueille la portion de carbure n'ayant pas réagi et entre 160° et 180°, le dérivé bromé lui-même. Le rendement, sans tenir compte du carbure récupéré, est de 40 o/o environ. Le tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzène cristallise en aiguilles dans l'acétone, F = 148°-149°. La distillation est très délicate car il n'y a aucune surfusion et la marge : point de fusion, point d'ébullition, sous 20 mm., est faible; il faut opérer assez rapidement et chauffer, au moins au début, le ballon récepteur ([27]).

Pour $C_{18}H_{29}Br$: Tr. o/o : Br, 24,7. — Calc. : Br, 24,6.

Newton ([28]) opérant en présence de fer catalyseur, a préparé, non le dérivé précédent, mais le triisopropyl-1-2-6 bromo-5 benzène.

([27]) G. Vavon, G. Santi et J. Heulot, *Travaux inédits.*
([28]) A. Newton, *J. Am. Ch. Soc.*, 1943, **65**, 2434, 2439, 2441, 2444.
([29]) A. Kirrmann et M. Graves, *Bull. Soc. Chim.*, 1934 [5], **1**, 1494.

Préparation et carbonatation du tétraisopropyl-2-3-5-6 phényllithium ($C_{18}H_{29}Li$). — Le lithium ne réagit pas sur le tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzène, en solution dans l'éther ou l'éther de pétrole et, pour la préparation de ce lithien, nous avons dû réaliser l'interconversion Br — Li entre le *n*.butyllithium dans l'éther de pétrole et le tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzène. Ce lithien a été carbonaté par la méthode A' d'agitation de la totalité du lithien dans le gaz carbonique. Voici le détail de l'expérience.



Tétraisopropyl-2-3-5-6 phényllithium.

Le *n*.butyllithium dans l'éther de pétrole se prépare avec grande facilité. Gilman, Langham et Moore ([30]) indiquent un rendement de 75 o/o et nous avons obtenu $r = 76$ o/o. Le tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzène (3/100 mol.) a été ajouté au *n*.butyllithium (75/1 000 mol.) (1 mol. de lithien dans 2 600 cm³ d'éther de pétrole). On a chauffé à l'ébullition de l'éther de pétrole pendant 5 heures, puis carbonaté par la méthode A' avec cette concentration : 1 mol. de lithien dans 2 600 cm³, à la température ordinaire (17°). On a observé, au début de l'expérience, un léger échauffement. On a laissé en contact avec le gaz carbonique durant 24 heures puis hydrolysé. Le dosage de l'acide ($29{,}2 . 10^{-3}$ mol.) ne permet pas de conclure car on a pu préparer à côté de l'acide tétraisopropyl-2-3-5-6 benzoïque, un peu d'acide valérique. Par réacification de la solution sodique des deux sels, il est aisé de laisser en solution l'acide aliphatique et d'isoler l'acide aromatique. Après séchage à l'étuve à 80°, on a obtenu 4,52 g d'acide tétraisopropyl-2-3-5-6 benzoïque soit 52 o/o par rapport au dérivé bromé. Par distillation de la solution éthérée, on a recueilli d'autre part 30 o/o environ d'un mélange de tétraisopropyl-1-2-4-5 benzène et de tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzène fondant mal vers 100°. La faible quantité de ces produits ne nous a pas permis de les séparer par distillation.

Propriétés de l'acide tétraisopropyl-2-3-5-6 benzoïque ($C_{19}H_{30}O_2$). — L'acide tétraisopropyl-2-3-5-6 benzoïque se sublime vers 190°. Par projections, sur la plaque chaude du bloc Maquenne, il fond à 240°. Le dosage de 0,3 g d'acide, par de la soude titrée, sans solvant organique, a nécessité, en présence de phtaléine, 10,3 cm³ de soude N/10, ce qui est correct.

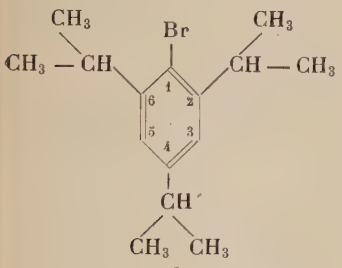
Cet acide est identique à celui qui a été préparé par carbonatation du magnésien du tétraisopropyl-*s*-3-5-6 bromobenzène ([27]). Les rendements respectifs, 52 et 51 o/o, sont presque identiques.

([30]) H. Gilman, W. Langham et F. Moore, *J. Am. Ch. Soc.*, 1940, **62**, 2327.

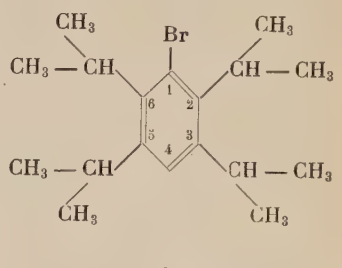
Etude des résultats. — La faible solubilité du tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzène dans les solvants usuels et sa réactivité limitée n'ont pas permis la préparation directe du lithien correspondant. La seule méthode de préparation est celle d'interconversion entre le *n*.butyllithium, dans l'éther de pétrole et le dérivé bromé.

En raison de l'encombrement stérique de la molécule de lithien, c'est la méthode de carbonatation la plus active A′ qui a donné un rendement acceptable en acide et nous n'avons obtenu ni la cétone, ni l'alcool correspondant.

Il est intéressant d'observer la ressemblance de structure entre les triisopropyl-2-4-6 et tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzènes :



I



II

I, Triisopropyl-2-4-6 bromobenzène.
II, Tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzène.

Dans les deux cas, le brome fixé au noyau se trouve entre deux groupements isopropyles mais tandis que dans I, les places 3 et 5 sont libres, dans II, elles sont occupées. On conçoit que l'encombrement stérique en II est plus considérable qu'en I. En effet, les groupements 2-6 ont la possibilité de s'écarter vers 3-5 pendant l'échange Br — Li et ceci n'est plus possible en II. Il serait intéressant de préciser ces considérations par le calcul, en tout cas, l'expérience confirme nettement la réactivité plus grande du triisopropyl-2-4-6 bromobenzène.

PRÉPARATION ET CARBONATATION DU DI T.BUTYL-2-5 PHÉNYLLITHIUM

Préparation du para di t.butylbenzène. — Il peut se préparer par action de l'alcool isobutylique sur le benzène en présence d'oléum à 30 o/o ([31]) ou d'acide sulfurique à 80 o/o ([32]). Les rendements sont faibles. Le carbure fond à 75°-76°.

([31]) A. Verley, *Bull. Soc. Chim.*, 1898 [3], **19**, 67.
([32]) H. Meyer et K. Bernhauer, *Monats.*, 1929, **53-54**, 727.

Di t.butyl-2-5 bromobenzène ($C_{14}H_{21}Br$). — Ce dérivé bromé est mal connu. Verley ([31]) signale seulement qu'il n'a rien obtenu par action du brome sur le di *t*.butylbenzène. Legge ([33]) a constaté que la réaction se fait en présence de fer mais il a obtenu le di *t*.butyl-2-5 bromobenzène mélangé à un dérivé isomère et n'a pu donner ses constantes. D'après les résultats d'analyse qu'il donne, son dérivé contient un peu de dérivé dibromé.

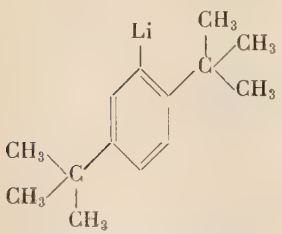
Nous avons repris cette préparation en travaillant dans les conditions de Fuson et Corse ([34]) préparant le triéthyl-2-4-6 bromobenzène. Si l'on prend le carbure et la quantité théorique de brome, dans le tétrachlorure de carbone, on recueille, en présence de fer catalyseur, 80 o/o de l'acide théorique mais à la distillation, on récupère 56 o/o du para di *t*.butylbenzène. Dans ces conditions, le rendement est de 27 o/o (63 o/o si l'on tient compte du carbure récupéré).

En raison de cette quantité de carbure non attaqué, on a utilisé un excès de brome (1,75 mol. pour 1 mol. de carbure). La quantité d'acide bromhydrique dégagé a, dans ce cas, légèrement dépassé ce qui correspond à la fixation d'un seul brome. On a isolé, sous forme de liquide incolore, la fraction $E_{13} = 154^{\circ}\text{-}156^{\circ}$ et cette fois, on n'a pas récupéré de carbure. Le dosage a montré qu'il ne s'agissait pas du dérivé monobromé pur mais de son mélange avec un dérivé dibromé :

Anal. : Tr. o/o : C, 59,9 ; Br, 32,6 — Calc. : C, 62,45 ; Br, 29,68.

ce qui correspond à 82 o/o de monobromé et 18 o/o de dibromé. Comme il ne nous a pas été possible de purifier plus complètement ce dérivé, c'est ce mélange qui nous a servi à préparer l'acide di *t*.butylbenzoïque et c'est lui qui est désigné, dans la suite, sous le nom de son constituant essentiel : di *t*.butyl-2-5 bromobenzène.

Di t.butyl-2-5 phényllithium ($C_{14}H_{21}Li$). — Ce lithien n'est pas connu et l'action directe du lithium sur le di *t*.butyl-2-5 bromobenzène, dans l'éther, a échoué. Nous avons appliqué la méthode d'interconversion halogène-lithium au *n*.butyllithium dans l'éther et au dérivé bromé. Gilman, Langham et Moore ([30]) ont précisé les conditions de cette réaction dans le cas de *n*.C_4H_9Li et C_6H_5Br. Dans trois essais, nous avons pris une quantité connue de *n*.butyllithium (3/2 mol.) en solution éthérée ([35]) et nous avons ajouté le di *t*.butyl-2-5 bromobenzène (1 mol.). La



Di *t*.butyl-2-5 phényllithium.

([33]) D. Legge, *J. Am. Ch. Soc.*, 1947, **69**, 2086.
([34]) R. Fuson et J. Corse, *J. Am. Ch. Soc.*, 1938, **60**, 2065.
([35]) H. Gilman, E. Zoellner et W. Selby *J. Am. Ch. Soc.*, 1933, **55**, 1252.

réaction a été très vive et quand l'ébullition spontanée de l'éther a cessé, on a chauffé un temps donné. En titrant, à la fin de l'expérience, la somme des lithiens possibles : $n.C_4H_9Li$ et $(C_4H_9)_2C_6H_3Li$, il est possible de se rendre compte si l'on a, ou non, la totalité du lithien initial. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Temps d'ébullition	o/o du lithien initial
1/2 heure	92
2 h. 30	87
5 heures	48

Ce tableau montre que la réaction vive observée, durant l'addition du di *t.*butyl-2-5 bromobenzène, ne change pas sensiblement la somme des lithiens, elle correspond à la réaction :

$$n.C_4H_9Li + (C_4H_9)_2C_6H_3Br \rightarrow n.C_4H_9Br + (C_4H_9)_2C_6H_3Li.$$

Au contraire, si l'on poursuit le chauffage, d'autres condensations interviennent et la somme des lithiens décroît. Ceci est en accord avec les observations de Gilman, Langham et Moore ([30]) sur l'interconversion de C_6H_5Br et $n.C_4H_9Li$.

Par hydrolyse, les lithiens redonnent les carbures. Dans le cas qui nous intéresse, les carbures : butane et para di *t.*butylbenzène, les dérivés bromés : bromure de *n.*butyle et di *t.*butyl-2-5 bromobenzène sont aisés à séparer. La première expérience a été réalisée sur 12 g de di *t.*butylbromobenzène (12/269 mol. s'il s'agissait du produit pur) et 17,3/269 mol. de *n.*butyllithium dans 102 cm³ d'éther. Après 1/4 d'heure d'ébullition spontanée et 1/4 d'heure de chauffage, on a trouvé 92 o/o de lithiens par rapport au *n.*butyllithium initial. La distillation a donné :

3,5 g de bromure de *n.*butyle $r = 57$ o/o.
5 g de para di *t.*butylbenzène $F = 72° — r = 59$ o/o.

Ce résultat confirme que notre dérivé bromé impur est bien formé essentiellement de di t.*butyl-2-5 bromobenzène :* si l'on fait agir 1 mol. de di *t.*butyl-2-5 bromobenzène impur sur 3/2 mol. de *n.*butyllithium en solution éthérée, on observe une réaction vive qui dure 15 minutes, si l'on chauffe encore 15 minutes, on a, à ce moment, 59 o/o de di *t.*butyl-2-5 phényllithium.

***Carbonatation du di* t.*butyl-2-5 phényllithium*.** — Cette carbonatation doit permettre de préparer l'acide di *t.*butyl-2-5 benzoïque $C_{15}H_{22}O_2$. Cet acide, ou du moins un acide di *t.*butylbenzoïque, sans précision

de la position des substituants, est cité dans deux brevets. Le premier ([36]) utilise le di *t.*butylbenzoate de zinc, sans indiquer ni la préparation, ni les propriétés. Le second ([37]) donne la méthode de préparation suivante : le di *t.*butylbenzène est condensé avec le chlorure de chloracétyle, en présence de chlorure d'aluminium et l'acétophénone chlorée correspondante est oxydée par un hypochlorite alcalin. Pour cet acide di *t.*butylbenzoïque, F = 128°. Aucune proportion, aucun rendement ne sont indiqués et quand nous avons tenté l'application de cette méthode, au para di *t.*butylbenzène, nous avons obtenu, avec $r = 76$ o/o, non l'acide di *t.*butyl-2-5 benzoïque mais l'acide para *t.*butylbenzoïque : F = 160°-161°.

Pour la carbonatation, nous avons appliqué la *méthode A'*. Le di *t.*butyl-2-5 phényllithium a été préparé en traitant 1/20 mol. de di *t.*butyl-2-5 bromobenzène par 3/40 mol. de *n.*butyllithium dans 95 cm³ d'éther. On a carbonaté les lithiens : 3/40 mol. × 92/100 (1 mol. dans 1570 cm³ de solution éthérée) en agitant la totalité de la solution des lithiens en atmosphère carbonique, vers 18°. L'action a été vive et on a observé la fixation rapide de 79 o/o de la quantité theorique de gaz carbonique. Le dosage a montré la formation de 54 o/o d'acide par rapport au di *t.*butyl-2-5 bromobenzène. Dans ces conditions, en effet, le *n.*butyllithium ne donne pas d'acide (p. 54). Par réacidification de la solution basique, on a obtenu 6,3 g d'acide di *t.*butyl-2-5 benzoïque soit 54 o/o par rapport au dérivé bromé. Si l'on admet, conformément à l'étude antérieure, qu'il y avait 59 o/o de di *t.*butyl-2-5 phényllithium, le taux de carbonatation en acide par rapport au lithien est de l'ordre de 90 o/o. Par distillation de la solution éthérée, on a séparé 51 o/o de bromure de *n.*butyle et 2,2 g de para di *t.*butylbenzène mélangé à du di *t.*butyl-2-5 bromobenzène.

***Étude de l'acide di* t.*butyl-2-5 benzoïque*.** — L'acide brut fond de 100° à 110°, il cristallise mal dans l'alcool aqueux et un peu mieux dans l'éther de pétrole. Après deux cristallisations : F = 120°-123°. Nos essais de purifications, par passage au sel de menthylamine, ou au sel d'ammonium, n'ont pas permis de dépasser cette valeur qui reste donc distincte de la valeur, F = 128°, donnée par Balle, Wagner et Nold ([37]) pour un acide di *t.*butylbenzoïque.

Anal. : Tr. o/o : C, 76,27 ; H, 9,52. — Calc. : C, 76,88 ; H, 9,46.

***Etude des résultats*.** — A partir du mélange de 82 o/o de di *t.*butyl-2-5 bromobenzène et de 18 o/o d'un dérivé dibromé, on a pu préparer le di *t.*butyl-2-5 phényllithium et l'acide di *t.*butyl-2-5 benzoïque. Pour

([36]) F. Moser et A. Dijksman, *Chem. Zent.*, 1941, II, 1580.
([37]) G. Balle, H. Wagner et E. Nold, *Am. Chem. Abst.*, 1940, **34**, 5093.

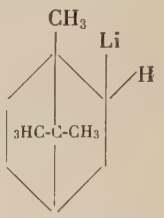
ce lithien, l'*effet stérique joue un rôle important et le pouvoir réactionnel est considérablement diminué*. Pour réaliser la carbonatation de ce lithien, il a fallu s'adresser à la méthode la plus active A′ et nous n'avons obtenu ni cétone, ni alcool.

Le magnésien n'est pas connu et pour les acides di *t*.butylbenzoïques antérieurement préparés, les rendements ne sont pas indiqués. Nous arrivons au rendement pratique acceptable de 54 o/o d'acide di *t*.butyl-2-5 benzoïque par rapport au dérivé di *t*.butyl-2-5 bromobenzène qui nous a servi de point de départ.

PRÉPARATION ET CARBONATATION DU LITHIEN DU CHLORHYDRATE DE PINÈNE

Préparation du lithien du chlorhydrate de pinène : $C_{10}H_{17}Li$. — Un premier essai de préparation a été réalisé par Vavon et Colin [38] mais pour notre travail, il nous a paru important d'avoir une préparation pratique et un bon rendement et nous avons repris cette étude.

Si le lithien n'a pas été étudié systématiquement, le magnésien au contraire a donné lieu à de nombreuses publications : en particulier, Vavon et Rivière [39] ont montré que l'on peut préparer le magnésien du chlorhydrate de pinène, sous azote, avec un rendement de 65 à 70 o/o et qu'il est formé de 35 o/o de chacune des formes simples bornylique et isobornylique, RMgCl et R′MgCl et de 30 o/o de la forme double RMgR′.



Lithien du chlorhydrate de pinène.

Dans tout ce qui suit, nous utilisons un pinène de Bordeaux dont le pouvoir rotatoire est : $(\alpha)_{578} = -38°6$; $(\alpha)_{546} = -43°5$, à 17°.

Le chlorhydrate de pinène correspondant a pour constantes : F = 120°-123° ; après une cristallisation dans l'alcool : $(\alpha)_{578} = -34°7$, $(\alpha)_{546} = -38°8$, dans l'alcool, $c = 0{,}017$.

Vavon et Rivière [39] ont utilisé pour leurs travaux un chlorhydrate de pinène d'Alep : $(\alpha)_{578} = +35°7$, dans l'alcool, $c = 0{,}1$.

Si l'on veut tenir compte de la légère racémisation du pinène de Bordeaux, on est ainsi amené à multiplier toutes les constantes concernant le pinène d'Alep par — 97/100.

Dans toutes les préparations du lithien, le chlorhydrate de pinène a été préalablement dissous dans une petite quantité de toluène et on

---

[38] G. Vavon et H. Colin, *Travaux non publiés.*

[39] *a*) G. Vavon et C. Rivière, *Comptes Rendus*, 1941, **213**, 1016 ; *b*) G. Vavon et C. Rivière, *Comptes Rendus*, 1943, **216**, 251 ; *c*) G. Vavon et C. Rivière, *Bull. Soc. Chim.*, 1943 [5], **10**, 460 ; *d*) G. Vavon et C. Rivière, *Comptes Rendus*, 1945, **220**, 286 ; *e*) C. Rivière, *Ann. Chim.*, 1946 [12], **1**, 157.

a distillé jusqu'à 110°, afin de chasser complètement l'alcool de cristallisation que le chlorhydrate peut retenir.

Dans l'éther de pétrole (30°-45°), sous azote, deux procédés de préparation peuvent être utilisés : *a*) Le lithien est préparé en présence d'une paillette d'iode. Pour cinq essais, les rendements ont été compris entre 49 et 54 o/o mais l'importance du temps de démarrage fait que la méthode ne peut être recommandée.

b) Nous avons trouvé, qu'en présence de 10 o/o, en molécules, de chlorure de *n*.butyle, le démarrage est presque immédiat. Ce chlorure est introduit après la totalité du chlorhydrate de pinène et la réaction se poursuit en faisant bouillir, à reflux, pendant 18 heures environ. En tenant compte de la formation possible du *n*.butyllithium, avec $r = 75$ o/o, le rendement du lithien du chlorhydrate de pinène, dans un grand nombre d'expériences, a varié entre 65 et 75 o/o.

Carbonatation du lithien du chlorhydrate de pinène. — a) *Introduction.* — La carbonatation du magnésien du chlorhydrate de pinène a été étudiée avec soin par Vavon et Rivière ([39]) et nous avons cherché à faire une étude parallèle du lithien.

A partir du chlorhydrate de pinène d'Alep, $(\alpha)_{578} = +35°7$, ces auteurs ont trouvé que la carbonatation totale du magnésien conduit à un acide camphanecarbonique de pouvoir rotatoire, $(\alpha)_{578}$, compris entre — 12° et — 16°, dans le toluène. En étudiant les carbonatations partielles du magnésien, ils ont mis en évidence la fixation sélective de CO_2 : le gaz carbonique se fixe d'abord sur le chlorure de bornylmagnésium en donnant l'acide camphane carbonique droit, $(\alpha)_{578} = +12°$, F = 73°-79°, puis sur le chlorure d'isobornylmagnésium. Ce dernier peut être obtenu à l'état pur, en traitant le magnésien par 40 à 50 o/o de bromure d'allyle et il donne par carbonatation l'acide camphanecarbonique de forme isobornylique, $(\alpha)_{578} = -45°7$, F = 76°5-77°. L'acide droit peut lui-même être dédoublé en deux acides de forme bornylique, l'un cristallisant en aiguilles, F = 75°-76°, $(\alpha)_{578} = +7°4$, l'autre en prismes, F = 82°, $(\alpha)_{578} = +16°3$.

Le magnésien se prépare avec un rendement de 65 à 70 o/o, la carbonatation s'effectue avec $r = 80$ o/o. Le rendement en acide par rapport au chlorhydrate de pinène varie donc de 52 à 56 o/o.

D'après les résultats que nous venons de résumer, les constantes des deux acides camphanecarboniques, à partir du pinène de Bordeaux que nous utilisons, sont respectivement :

$$-12° \times 97/100 = -11°6 \; ; \; +45°7 \times 97/100 = +44°3.$$

b) *Carbonatations totales du lithien du chlorhydrate de pinène.* — 1° Un premier essai a été réalisé avec un lithien de $r = 52$ o/o, par la méthode B' d'addition progressive du lithien à de l'éther saturé

de CO_2, lui-même en atmosphère carbonique. On a opéré sur 51/1 000 mol. de lithien, concentration finale : 1 mol. dans 4 900 cm³ d'un mélange éther, éther de pétrole, $t = 0°$ (fig. 4).

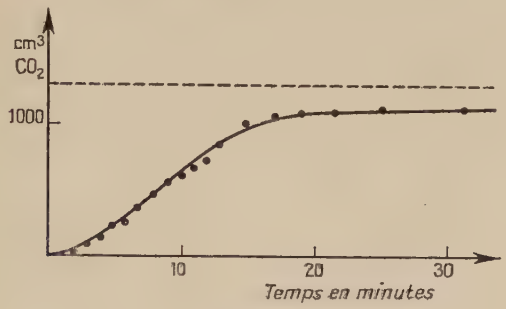


Fig. 4.

Le dosage de l'acide a donné : r acide/lithien = 51 o/o. Le pouvoir rotatoire de l'acide brut, F = 65°-70°, en solution toluénique, $c = 0{,}025$, est $(\alpha)_{578} = -9°6$; $(\alpha)_{546} = -10°2$. En comparant cette valeur, — 9°6, aux constantes des acides camphanecarboniques respectivement bornylique et isobornylique — 11°6 et + 44°3, on voit que l'*acide obtenu est essentiellement bornylique.*

2° Nous avons utilisé dans ce deuxième essai, un lithien amorcé lors de sa préparation, par 10 o/o en molécules de chlorure de *n*.butylé et le rendement global des deux lithiens possibles, $C_{10}H_{17}Li$ et $n.C_4H_9Li$ a été de 71 o/o.

On a carbonaté cette fois par la méthode A', c'est-à-dire en agitant la totalité du lithien en atmosphère carbonique. On a opéré sur 755.10^{-4} mol. de lithien (1 mol. dans 4 l. d'éther de pétrole). La carbonatation a été accompagnée d'un échauffement spontané au début de la réaction (fig. 5). Le dosage de l'acide a donné : r acide/

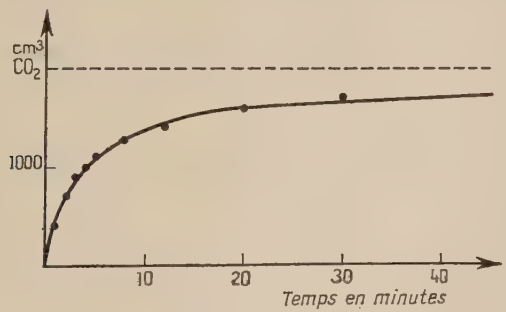


Fig. 5.

lithien = 64 o/o. Dans ces conditions expérimentales, le *n*.butyllithium ne donne pas d'acide, il s'agit donc uniquement d'acide camphanecarbonique soit : *r* acide/chlorhydrate de pinène = 45 o/o, alors que par le magnésien : *r* = 52 à 56 o/o.

Après purification et séchage de l'acide, on a obtenu 7,6 g soit *r* = 43 o/o. Le pouvoir rotatoire dans le toluène *c* = 0,025 est : $(\alpha)_{578} = -11°2$, $(\alpha)_{546} = -12°8$. *Cet acide camphanecarbonique est encore de structure bornylique. Ni l'une, ni l'autre des deux méthodes de carbonatation n'a conduit à la dibornylcétone en raison de l'effet stérique.*

3° Une dernière carbonatation totale du lithien a été réalisée, en évitant tout échauffement au début de la réaction. Pour cela, le lithien sous azote, a été mis en communication avec un Deville de gaz carbonique, sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (50 cm d'eau environ) et agité en atmosphère azote-gaz carbonique. On a trouvé dans ce cas 38,5 o/o d'acide par rapport au chlorhydrate de pinène de pouvoir rotatoire : $(\alpha)_{578} = -1°8$, $(\alpha)_{546} = -2°4$ et 17 o/o de dibornylcétone, $E_{16} = 178°\text{-}180°$, $n_D^{18} = 1{,}502$, $(\alpha)_{578} = -33°7$, dans l'alcool à 4 o/o. Quesnel et Tatibouët ([40]) donnent, de cette cétone, les constantes suivantes : $E_4 = 165°$, $n_D^{18} = 1{,}4995$, $(\alpha)_{578} = -43°7$, à 4 o/o dans l'alcool.

c) *Carbonatations partielles du lithien du chlorhydrate de pinène.* — Afin de poursuivre la comparaison des carbonatations du lithien et du magnésien du chlorhydrate de pinène, nous avons réalisé quelques carbonatations partielles du lithien. Ces expériences sont difficiles à suivre en raison de la rapidité de la réaction (50 o/o de CO_2 sont fixés en 4 minutes); on peut penser à ralentir la réaction en diminuant la pression partielle du gaz carbonique (mélange gaz carbonique-azote), mais dans ce cas, on n'est plus dans les conditions de la carbonatation initiale. Les valeurs trouvées ont montré que l'acide est toujours essentiellement bornylique et que le pouvoir rotatoire dépend légèrement des conditions expérimentales. Pour quatre expériences, n'ayant pas dépassé 3 minutes et réalisées soit en atmosphère carbonique pure, soit en atmosphère gaz carbonique-azote, les pouvoirs rotatoires, $(\alpha)_{578}$, de l'acide obtenu ont été compris entre $-3°6$ et $-9°2$.

Dans la carbonatation totale (*b*, 3°), nous avons obtenu 17 o/o de dibornylcétone; nous avons cherché dans un dernier essai à carbo-

---

([40]) G. Quesnel et F. Tatibouët, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 1079.

nater à 50 o/o dans ces conditions, puisque cette quantité est théoriquement suffisante pour la réaction :

$$2RLi + CO_2 \rightarrow R-C(-OLi)-R$$

mais il n'a été obtenu que 22 o/o de cétone et 30 o/o d'acide de pouvoir rotatoire nul.

d) *Carbonatation du lithien après action partielle du bromure d'allyle.* — Le bromure d'allyle agit sélectivement sur le magnésien du chlorhydrate de pinène en attaquant d'abord la forme bornylique et ceci permet de préparer le chlorure d'isobornylmagnésium ([39]). Nous avons réalisé la même expérience pour le lithien mais le bromure d'allyle n'a pas, dans ce cas, d'action sélective puisque l'acide obtenu, après carbonatation, est de forme bornylique : $(\alpha)_D = -10°2$.

e) *Etude de l'acide camphanecarbonique.* — 0,2 g d'acide purifié a été dosé par agitation avec un excès de soude titrée, suivie du dosage de l'excès de soude. Il a fallu 10,75 cm³ de soude N/10 contre 11 cm³ théoriques. Par cristallisation dans l'acide formique, on a obtenu aisément l'acide de forme bornylique, en aiguilles : F = 78°-80°, $(\alpha)_{578} = -7°5$ et dans le toluène, l'acide en prismes : F = 82°-84°, $(\alpha)_{578} = -4°$ (p. 70).

Étude des résultats obtenus. — Le lithien du chlorhydrate de pinène présente un nouveau cas de molécule encombrée et nous trouvons, ici encore, que l'action du gaz carbonique sur le lithien, réalisée sans précaution, conduit à l'acide et non à la cétone. Le rendement en acide camphanecarbonique, par le lithien (43 o/o), est comparable à ce qui a été obtenu par le magnésien.

Le lithien et le magnésien du chlorhydrate de pinène peuvent être préparés avec des rendements voisins (respectivement : 65 à 75 o/o et 65-70 o/o) mais l'étude des carbonatations indique des constitutions différentes.

La carbonatation vive du lithien conduit à un acide camphanecarbonique dont le pouvoir rotatoire est compris entre — 10° et — 11°2 alors que, pour les formes pures bornylique et isobornylique, les pouvoirs rotatoires sont — 11°6 et + 44°3 (p. 70). Les carbonatations partielles du lithien ont mis en évidence que l'action du gaz carbonique n'est pas sélective comme dans le cas du magnésien et elles ont montré que le pouvoir rotatoire de l'acide dépend partiellement de la vitesse de carbonatation. En opérant avec de faibles pressions partielles de gaz carbonique, on a obtenu des acides de pouvoirs rotatoires plus élevés : $(\alpha)_{578} = -9°2$ à 0°. Si l'on considère les valeurs extrêmes — 11°2 et 0° et qu'on les compare aux constantes

des formes pures bornylique et isobornylique, on peut dire que les acides correspondants comprennent des taux d'acide, de forme bornylique, compris entre 99 et 79 o/o. Cette forme bornylique est donc dans tous les cas, largement dominante. Puisque les pouvoirs rotatoires les plus élevés ont été obtenus lors des carbonatations partielles réalisées rapidement, dans une atmosphère gaz carbonique-azote, sans aucun échauffement, il semble probable que la carbonatation vive s'accompagne d'une isomérisation de l'isobornyllithium en bornyllithium. On est amené à proposer comme composition du lithien du chlorhydrate de pinène : 80 o/o de bornyllithium et 20 o/o d'isobornyllithium, environ, alors que dans le magnésien, les deux radicaux sont à égalité.

Ceci provient du fait que le lithien du chlorhydrate de pinène s'isomérise en bornyllithium par simple chauffage, dans l'éther de pétrole ([38]) alors que pour faire subir la même isomérisation au magnésien, il faut opérer dans le xylène bouillant ([39]).

ÉTUDE DES RÉSULTATS

Nous avons groupé dans un même tableau les résultats des carbonatations des lithiens que nous venons d'étudier. Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une publication ([41]). Les rendements, sauf indication contraire, sont donnés par rapport aux lithiens.

Une étude particulière a été faite pour chaque lithien et nous ne reprenons ici que les remarques générales suivantes :

1° Dans le cas d'*une molécule de lithien où l'effet stérique ne joue pas*, Ex. : C_6H_5Li, la carbonatation directe par le gaz carbonique donne la cétone. Si l'on veut obtenir l'acide, il faut adopter la méthode, où à chaque instant, le gaz carbonique est en grand excès par rapport au lithien. En opérant en solution étendue, à froid, on obtient l'acide et une petite quantité d'alcool tertiaire.

2° *Lorsque l'empêchement stérique intervient*, le passage de l'acide à la cétone et par suite à l'alcool tertiaire ne peut se faire et la carbonatation directe du lithien par le gaz carbonique conduit uniquement à l'acide. Dans le cas de molécules moyennement encombrées : orthotolyllithium, triisopropyl-2-4-6 phényllithium, la méthode d'addition progressive du lithien dans l'atmosphère carbonique donne d'excellents résultats mais si la molécule de lithien présente un effet stérique considérable : tétraisopropyl-2-3-5-6 phényllithium, di *t*.butyl-2-5 phényllithium, lithien du chlorhydrate de

([41]) G. Vavon et J. Thiec, *Comptes Rendus*, 1951, **233**, 1290.

Lithiens	Méthode A′ agitation du lithien dans CO_2 1 mol. dans 1 300 cm³ d'éther température : 17°	Méthode B′ addition progressive du lithien dans CO_2		
		1 mol. dans 4 900 cm³ d'éther température : 0°	1 mol. dans 1 300 cm³ d'éther température : 0°	1 mol. dans 4 900 cm³ d'éther température ordinaire
Phényllithium	58 o/o cétone	72 o/o acide + 8 o/o alcool	31 o/o acide + 33,5 o/o alcool	32 o/o acide + 35 o/o alcool (16°-19°)
Orthotolyllithium	30 o/o acide	90 o/o acide		
Triisopropyl-2-4-6 phényllithium	53 o/o acide	87 o/o acide		76 o/o acide (14°-16°)
Tétraisopropyl-2-3-5 6 phényllithium	52 o/o acide/ dérivé bromé 1 mol. dans 2 600 cm³ d'éther de pétrole			
di *t*.butyl-2-5 phényllithium	90 o/o acide 1 mol. dans 1 570 cm³			
Lithien du chlorhydrate de pinène	64 o/o acide 1 mol. dans 4 000 cm³ d'éther de pétrole	51 o/o acide (éther + éther de pétrole)		

pinène, il faut pour préparer l'acide carbonater directement la totalité du lithien par le gaz carbonique.

3° Dans la préparation des acides par carbonatation d'un organométallique, on part d'un dérivé halogéné et on aboutit à un acide, *c'est donc le rendement de l'acide par rapport au dérivé halogéné qui intervient pratiquement.* Comme dans la plupart des cas, ces acides ont déjà été préparés par les magnésiens, il est intéressant de comparer les résultats.

Dérivé halogéné initial	Carbonatation du lithien	Carbonatation du magnésien
Bromobenzène	60 o/o acide + 7,5 o/o alcool	80 à 85 o/o acide à — 5°, — 12° (17)
Orthobromotoluène	69 o/o acide 83,8 o/o aeide (21)	56 o/o acide (CO_2 solide) (22)
Triisopropyl-2-4-6 bromobenzène	48 o/o acide	47 o/o acide (24)
Tétraisopropyl-2-3-5-6 bromobenzène	52 o/o acide	51 o/o acide (27)
di *t*.butyl-2-5 bromobenzène	54 o/o acide	non connu
Chlorhydrate de pinène	43 o/o acide	52 à 56 o/o acide (39)

Dans ce tableau, les rendements sont donnés par rapport aux dérivés halogénés. Les acides orthométhylbenzoïque, triisopropyl-2-4-6 benzoïque, tétraisopropyl-2-3-5-6 benzoïque sont préparés par carbonatation du lithien par le gaz carbonique avec un meilleur rendement que celui qui est obtenu par le magnésien. Les acides benzoïque et camphanecarbonique sont obtenus avec des rendements acceptables et il en est de même de l'acide di *t*.butyl-2-5 benzoïque.

Nous pouvons conclure qu'il est possible de préparer des acides organiques, par carbonatation des lithiens par le gaz carbonique. S'il s'agit d'un *lithien très réactif*, on peut s'opposer à cette réactivité, en choisissant une méthode où, le gaz carbonique est, à chaque instant, en grand excès. Si l'*influence stérique joue un rôle*, la carbonatation directe du lithien, par le gaz carbonique, conduit à l'acide et non à la cétone.

DEUXIÈME PARTIE

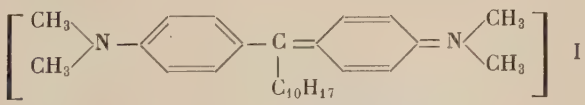
RÔLE DU FACTEUR STÉRIQUE DANS D'AUTRES RÉACTIONS DU LITHIEN DU CHLORHYDRATE DE PINÈNE

I. — ACTION DU LITHIEN DU CHLORHYDRATE DE PINÈNE SUR LE FORMIATE D'ÉTHYLE

Introduction. — Nous avons vu que le lithien du chlorhydrate de pinène réagit, vis-à-vis du gaz carbonique, comme une molécule encombrée et que sa composition est la suivante : 80 o/o de bornyllithium et 20 o/o d'isobornyllithium. L'étude du magnésien du chlorhydrate de pinène s'étant montrée extrêmement féconde, il nous a semblé important de réaliser une étude parallèle du lithien, afin de voir si ce caractère de molécule encombrée, que possède $C_{10}H_{17}Li$ vis-à-vis de CO_2, se retrouve pour les autres réactifs.

Nous étudions successivement : *l'action du lithien du chlorhydrate de pinène sur le formiate d'éthyle ; l'oxydation du lithien du chlorhydrate de pinène par l'oxygène gazeux ; l'action du lithien du chlorhydrate de pinène sur les cétones.*

Dans la suite de ce travail, nous avons souvent à suivre la transformation de $\diagup\!\!\diagdown C - Li$ en $\diagup\!\!\diagdown CO - Li$. Il est intéressant de signaler que le test de Gilman et Schulze ([42]), réaction colorée à partir de la cétone de Michler et des magnésiens ou autres organo-métalliques, convient à $C_{10}H_{17}Li$ avec le même mode opératoire ; on observe la coloration verte de l'iodure d'alcool tertiaire isomérisé :



I

Sel de monoaminofuchsone imonium
coloré en vert (groupe du vert malachite).

La réaction est extrêmement sensible avec $C_{10}H_{17}Li$ et elle est négative avec $\diagup\!\!\diagdown COLi$.

([42]) H. Gilman et F. Schulze, *J. Am. Ch. Soc.*, 1925, **47**, 2002.

Action du lithien du chlorhydrate de pinène sur le formiate d'éthyle. — Dans une première étude, Bousset et Vaugin ([43]) ont trouvé que le formiate d'éthyle réagit sur le magnésien du chlorhydrate de pinène en donnant du camphanecarbinol et du bornylène. Vavon et Rivière ([44]) ont repris cette étude en faisant agir le formiate d'éthyle, d'une part sur le magnésien du chlorhydrate de pinène (50 o/o de forme bornylique et 50 o/o de forme isobornylique), d'autre part sur le magnésien totalement isomérisé en forme bornylique. Dans ce second cas, ils ont trouvé que le chlorure de bornylmagnésium réagit normalement avec le formiate d'éthyle en donnant 50 o/o de dibornylcarbinol, à côté d'un peu de bornylcarbinol et de camphane aldéhyde. Vavon et Rivière donnent du dibornylcarbinol les constantes suivantes : $F = 86^{0} - (\alpha)_{578} = + 40^{0}$, à partir du chlorhydrate de pinène d'Alep.

Dans son action sur le formiate d'éthyle, il est probable, *a priori*, que le bornyllithium va réagir comme le chlorure de bornylmagnésium mais en raison de la réactivité des lithiens, nous ne savons pas si l'isobornyllithium a les propriétés hydrogénantes du magnésien isobornylique, d'où notre étude expérimentale.

Partie expérimentale. — On est parti de $1\,067.10^{-4}$ mol. de lithien de chlorhydrate de pinène, sous azote, on et a ajouté, goutte à goutte, le formiate d'éthyle (534.10^{-4} mol.) dissous dans un peu d'éther de pétrole. Durant l'addition, on a observé une vive ébullition de l'éther de pétrole et dès la fin de cette addition, la cétone de Michler a donné une réaction négative. On a chauffé 4 heures, à reflux, puis hydrolysé. A la distillation, on n'a pas isolé de camphanecarbinol, $E_{19} = 135^{0}$, mais entre 210° et 220°, sous 33 mm., 8,1 g de *dibornylcarbinol* qui ont cristallisé au refroidissement, $r = 50$ o/o.

La réaction essentielle a été la suivante :

$$HCO_2C_2H_5 + 2C_{10}H_{17}Li \rightarrow C_{10}H_{17} - CHOLi - C_{10}H_{17} + C_2H_5OLi.$$

Après deux cristallisations dans le mélange benzène-alcool, on a obtenu un produit blanc : $F = 154°\text{-}160°$. Pour le dibornylcarbinol : $C_{21}H_{36}O$.

Anal. : Tr. o/o : C, 83,16; H, 11,78. — Calc. : C, 82,83 ; H, 11,92.

En solution toluénique, $c = 0{,}02$: $(\alpha)_{578} = -32°5$, $(\alpha)_{546} = -34°5$, $(\alpha)_{436} = -53°$.

Etude des résultats. — L'action directe du formiate d'éthyle sur le lithien du chlorhydrate de pinène donne *50 o/o de dibornylcarbinol*

([43]) R. Bousset et M. Vaugin, *Bull. Soc. Chim.*, 1930 [4], **47**, 986.
([44]) *a*) G. Vavon et C. Rivière, *Comptes Rendus*, 1945, **220**, 286 ; *b*) C. Rivière, *Ann. Chim.*, 1946 (12), **1**, 157.

et nous n'avons pas trouvé de camphanecarbinol qui aurait mis en évidence le pouvoir hydrogénant de l'isobornyllithium. Nous obtenons le même rendement (50 o/o) que Vavon et Rivière ([44]) opérant avec le magnésien bornylique; toutefois, le point de fusion trouvé dans notre étude est nettement au-dessus de celui donné à partir du magnésien : 154°-160° au lieu de 86°. Il ne nous a pas été possible de comparer les deux alcools car nous n'avons pas réussi à repréparer le dibornylcarbinol, à partir du chlorure de bornylmagnésium. La fusion précédée de ramollissement dans le cas du lithien montre que l'on a un mélange de dibornylcarbinol, de diisobornylcarbinol et de bornylisobornylcarbinol.

II. — OXYDATION DU LITHIEN DU CHLORHYDRATE DE PINÈNE PAR L'OXYGÈNE GAZEUX

Introduction. — L'oxydation des lithiens a été étudiée indépendamment, en 1939, par deux groupes de chercheurs. Müller et Töpel ([45]) ont trouvé que les lithiens aliphatiques conduisent, par oxydation, aux alcools et les lithiens aromatiques généralement à la forme dimère ; si l'effet stérique intervient, on aboutit au phénol. Gilman, Cheney et Willis ([46]) ont obtenu, par oxydation de lithiens aromatiques, à la fois le phénol et le produit de doublement. En accord avec d'autres travaux sur l'oxydation des organo-métalliques, ils supposent que le produit de doublement provient de la décomposition de peroxydes :

$$RM \xrightarrow{O_2} ROOR \rightarrow RR.$$

L'oxydation du lithien du chlorhydrate de pinène n'a pas été réalisée mais celle du magnésien est bien connue. Vavon et Berton ([47]) ont montré que cette oxydation conduit à un mélange de bornéol et d'isobornéol avec $r = 70$ o/o. Le pouvoir rotatoire du mélange est toujours faible, en raison des signes opposés des pouvoirs rotatoires des deux constituants et non d'une racémisation. A partir d'un chlorhydrate de pinène de Bordeaux, $(\alpha)_{578} = -32°$, dans l'éther, on trouve pour le mélange d'alcools : $(\alpha)_{578} = -8°$ à $-11°$, dans l'éther.

Rivière ([44]) *b*) a oxydé les deux magnésiens bornylique et isobornylique dans différentes conditions. Il a trouvé que l'oxydation s'accompagne d'isomérisation et que l'on aboutit sensiblement à 50 o/o de bornéol et 50 o/o d'isobornéol quelle que soit la composition du magnésien initial.

([45]) E. Müller et T. Töpel, *Ber. Chem. Gesells.*, 1939, **72**, 273.
([46]) H. Gilman, L. Cheney et H. Willis, *J. Am. Ch. Soc.*, 1939, **61**, 951.
([47]) G. Vavon et A. Berton, *Bull. Soc. Chim.*, 1923 [4], **33**, 218.

L'intérêt de l'étude de l'oxydation du lithien est double : 1° elle permet de savoir si l'on obtient seulement un mélange des bornéols ou si, en raison de la réactivité propre aux lithiens, l'oxydation ne se poursuit pas jusqu'au camphre. 2° En comparant les compositions du lithien données par les expériences d'oxydation et par celles de carbonatation, on peut se rendre compte si l'oxydation du lithien s'accompagne d'isomérisation, comme celle du magnésien.

L'étude des propriétés optiques du camphre, du bornéol, de l'isobornéol et de leurs mélanges a été faite par Darmois ([48]). Nous retenons de son étude les deux points suivants :

1° dans l'éther ordinaire, le pouvoir rotatoire est indépendant de la concentration ; ceci nous permet d'utiliser les constantes données par l'auteur ;

2° les dispersions rotatoires de ces trois corps sont très différentes et on peut suivre leurs transformations mutuelles, par les variations de ces dispersions.

Pour le bornéol et le camphre gauches et pour l'isobornéol droit, les constantes sont les suivantes :

bornéol $(\alpha)_{578} = -39°3$; dispersion : $(\alpha)_{436}/(\alpha)_{578} = 1{,}97$,
isobornéol $(\alpha)_{578} = +30°2$; dispersion : $(\alpha)_{436}/(\alpha)_{578} = 1{,}79$,
camphre $(\alpha)_{578} = -57°$; dispersion : $(\alpha)_{436}/(\alpha)_{578} = 2{,}77$.

Pour nos études, nous avons utilisé un chlorhydrate de pinène de Bordeaux de pouvoir rotatoire dans l'alcool : $(\alpha)_{578} = -34°1$. Si l'on veut tenir compte de la légère racémisation de ce chlorhydrate par rapport au chlorhydrate de pinène d'Alep $(\alpha)_{578} = +35°7$, on est amené à multiplier les pouvoirs rotatoires ci-dessus par 95,6/100. Les dispersions ne changent pas dans la racémisation.

1° *Oxydation vive du lithien du chlorhydrate de pinène.* — Le lithien (108.10^{-3} mol. ; 1 mol. dans 3 380 cm³ d'éther de pétrole) a été agité dans l'atmosphère d'oxygène fournie par un Deville, à la température ordinaire. Pour oxyder totalement $C_{10}H_{17}Li$ en camphre, il faudrait 1 mol. d'oxygène par molécule de lithien, soit ici 2 550 cm³ en tenant compte de la légère solubilité de l'oxygène dans l'éther de pétrole (fig. 6).

On a fixé 80 o/o de cette valeur théorique, on a donc nettement dépassé le stade des bornéols qui ne demande qu'un atome d'oxygène par molécule de lithien. On a hydrolysé, chassé les solvants et fait un entraînement à la vapeur d'eau. On aurait dû obtenir théoriquement : $152 \times 108/1\,000$ g = 16,4 g de camphre ou une quantité, à peu près égale, des bornéols. On a recueilli, après séchage, 7 g, soit par rapport au camphre : 43 o/o. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, le solide obtenu fond mal de 175° à 185° ce qui indique un mélange. Dans l'éther à 3 o/o, les pouvoirs rotatoires sont les

([48]) E. Darmois, *Ann. Chim. et Phys.*, 1911 [8], **22**, 495.

suivants : $(\alpha)_{578} = -30°33$; $(\alpha)_{546} = -35°66$; $(\alpha)_{436} = -79°66$, soit une dispersion : $(\alpha)_{436}/(\alpha)_{578} = 2,626$.

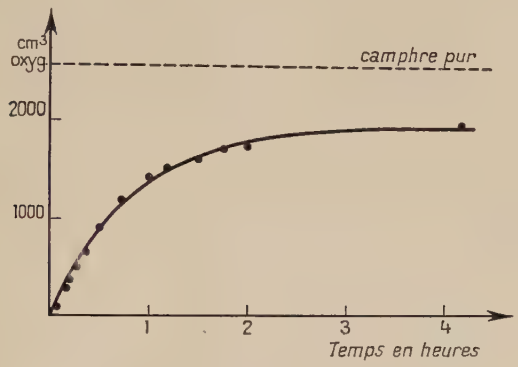


Fig. 6.

Si le mélange comporte x o/o de bornéol, y o/o de camphre, z o/o d'isobornéol, on peut écrire :

$$x + y + z = 100$$
$$39,3x + 57y - 30,2z = 30,33 \times 100 \times 100/95,6$$
$$39,3 \times 1,97x + 57 \times 2,77y - 30,2 \times 1,79z = 79,66 \times 100 \times 100/95,6.$$

Ceci donne à 1 o/o près :

bornéol 35 o/o, camphre 43 o/o, isobornéol 22 o/o.

2° *Oxydation lente du lithien du chlorhydrate de pinène.* — Puisque l'oxydation vive du lithien conduit à un mélange de camphre et de bornéols, on peut s'attendre, en opérant avec une pression partielle d'oxygène moindre et en évitant tout échauffement, à voir décroître la proportion de camphre. On est parti du lithien dans l'éther de pétrole, sous azote : 124/1 000 mol. (1 mol. de lithien dans 3 400 cm³ de solution), on a refroidi à 0°, mis en communication avec un Deville d'oxygène, sans chasser l'azote et agité à la main (fig. 7).

On a fixé 90 o/o de la quantité d'oxygène théorique correspondant à la formation des bornéols. Le rendement a été de 47 o/o par rapport à ces bornéols et le produit blanc recueilli fond très mal de 192° à 202°.

Les pouvoirs rotatoires sont les suivants après une cristallisation dans l'éther de pétrole : $(\alpha)_{578} = -19°0$; $(\alpha)_{546} = -21°3$; $(\alpha)_{436} = -41°66$, soit $(\alpha)_{436}/(\alpha)_{578} = 2,19$.

Le même calcul que précédemment donne à 1 o/o près la composition suivante du mélange : bornéol 64 o/o, camphre 6 o/o, iso-

bornéol 30 o/o. Une seconde cristallisation, dans l'éther de pétrole, conduit à F = 198°-203° et à la composition : bornéol 69 o/o, camphre 5 o/o, isobornéol 26 o/o.

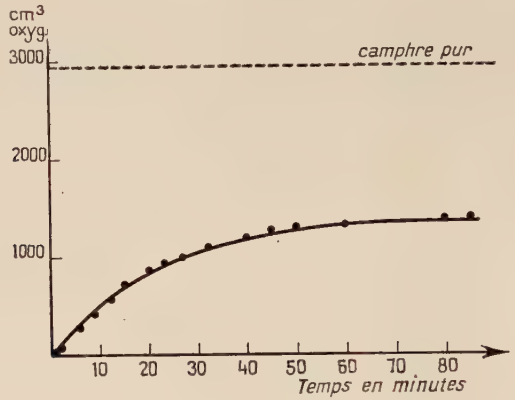


Fig. 7.

3° *Oxydation lente suivie d'oxydation vive du lithien du chlorhydrate de pinène.* — Il s'agit de savoir si le bornéol lithié est susceptible, comme le bornéol sodé ([47]), de s'oxyder en camphre ou si le mécanisme de la réaction est plus complexe. Pour cela, nous avons réalisé l'expérience suivante : le lithien est oxydé à 0°, sous une faible pression partielle d'oxygène (cas du 2°) ; d'après les résultats précédents, on obtient 94 o/o de bornéols ; on achève l'oxydation à la température ordinaire après avoir chassé tout l'azote de l'appareil. On a opéré sur $1\,268.10^{-4}$ mol. de lithien et on a fixé par rapport au camphre théorique d'abord 58 o/o puis 75 o/o d'oxygène (fig. 8).

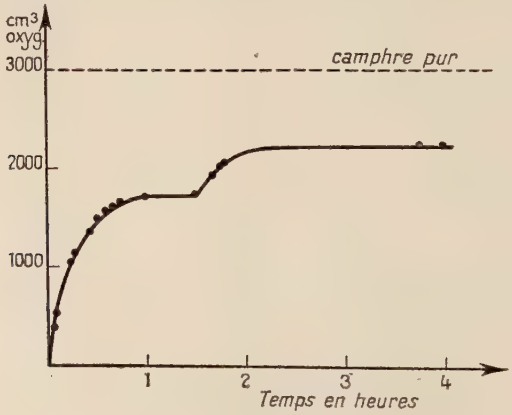


Fig. 8.

Après traitement usuel, on a recueilli 11,5 g du mélange camphre bornéols soit $r = 60$ o/o. Le point de fusion, F = 175°-187°, indique à nouveau une forte proportion de camphre. Les pouvoirs rotatoires, dans l'éther à 3 o/o sont les suivants : $(\alpha)_{578} = -28°66$; $(\alpha)_{546} = -34°o$; $(\alpha)_{436} = -75°o$, soit $(\alpha)_{436}/(\alpha)_{578} = 2,61$.

Le même calcul que dans le premier cas donne : bornéol 37 o/o, camphre 40 o/o, isobornéol 23 o/o. Le bornéol lithié ne semble donc pas pouvoir s'oxyder directement en camphre.

Etude des résultats. — Nous avons rassemblé dans un même tableau les résultats de nos trois expériences d'oxydation du lithien du chlorhydrate de pinène et les résultats concernant l'oxydation du magnésien.

Conditions d'oxydation	o/o oxygène fixé/camphre	r	$[\alpha]_{578}$	$\frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{578}}$	o/o bornéol	o/o isobornéol	o/o camphre	F
Oxydation vive du lithien entre 20° et 30°.	80	43	— 30°33	2,63	35	22	43	175°-185°
Oxydation lente du lithien à 0°	45	47	— 19°0	2,19	64	30	6	192°-202°
Oxydation lente du lithien à 0°, suivie de son oxydation vive à 25°-30°	58 et 75	60	— 28°66	2,61	37	23	40	175-187°
Oxydation du magnésien . . . . (47)	—	70	— 8° à — 11°	2,07	62	38	—	203°-204°

1° La réactivité plus grande du lithien par rapport au magnésien se traduit par la formation de camphre à côté des bornéols.

2° Le fait qu'on ne puisse aboutir à du camphre pur, par action de l'oxygène gazeux sur le lithien du chlorhydrate de pinène, permet de penser qu'il y a formation de peroxydes instables comme Gilman, Cheney et Willis ([46]) l'ont supposé dans ce genre de réaction :

$$C_{10}H_{17}Li + O \rightarrow C_{10}H_{17}OLi$$
$$2C_{10}H_{17}OLi + O \rightarrow C_{10}H_{17} - O - O - C_{10}H_{17} + Li_2O$$
$$C_{10}H_{17} - O - O - C_{10}H_{17} \rightarrow C_{10}H_{17}OH + C_{10}H_{16}O$$

peroxyde → bornéol + camphre.

Si ceci est exact, on ne doit fixer que 1,5 atome d'oxygène par molécule de lithien et c'est sensiblement ce que l'on a trouvé (75 et 80 o/o de ce qui serait nécessaire à la formation du camphre pur : 2 atomes d'oxygène par molécule de lithien). On peut également rappeler que le persulfure de bornyle se décompose à la distillation en thiobornéol et thiocamphre ([49]).

3° Le tableau ci-dessus montre que la proportion d'isobornéol varie beaucoup moins que celle du bornéol : 22 à 30 o/o au lieu de 35 à 64 o/o, il paraît donc normal d'admettre que le camphre se forme surtout à partir du bornéol lithié. Dans ces conditions, *la composition du lithien initial est sensiblement :*

70 o/o de bornyllithium ; 30 o/o d'isobornyllithium.

Si nous rapprochons ces valeurs de celles qui ont été trouvées dans l'étude des carbonatations : 80 et 20 o/o, nous constatons, une fois de plus, que *le bornyllithium est largement dominant.*

III. — ACTION DU LITHIEN DU CHLORHYDRATE DE PINÈNE SUR LES CÉTONES

Introduction. — De 1930 à 1951, l'action des lithiens sur les cétones a donné lieu à des dizaines de publications et nous nous bornons à citer comme particulièrement typiques le travail de Luttringhaus Jun. ([50]) préparant, en 1934, le diphénylstyrylcarbinol et certaines études ([51]) *a*) *b*) *c*), permettant d'obtenir des alcools tertiaires presque inaccessibles par les autres méthodes.

La limite de réactivité a été mise en évidence dans les cas suivants :

a) Gilman et Kirby ([52]) *a*) ont repris le travail de Luttringhaus Jun., en étudiant plus généralement l'action des composés organo-métalliques sur les systèmes conjugués Ils ont montré que les lithiens réagissant sur une cétone α,β éthylénique : $O{=}\overset{1}{C}{-}\overset{2}{C}{=}\overset{3}{C}{<}\overset{4}{}$ s'addi-

([49]) J. Houben et H. Doescher, *Ber. Chem. Gesells.*, 1906, **39**, 3503.
([50]) A. Luttringhaus jun., *Ber. Chem. Gesells.*, 1934, **67**, 1602.
([51]) *a*) A. Faber et W. Nauta, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1942, **61**, 469 ; *b*) W. Young et J. Roberts, *J. Am. Ch. Soc.*, 1944, **66**, 1444 ; *c*) G. Vavon et H. Colin, *Comptes Rendus*, 1946, **222**, 801.
([52]) *a*) H. Gilman et R. Kirby, *J. Am. Ch. Soc.*, 1941, **63**, 2046 ; *b*) E. French et K. Sears, *J. Am. Ch. Soc.*, 1951, **73**, 469 ; *c*) E. Bergmann, G. Berthier, D. Ginsburg, Y. Hirschberg, D. Lavie, S. Pinchas, B. Pullman et Mme A. Pullman, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **661**.

tionnent à la fois en 1-2 et en 1-4. Toutefois, s'il s'agit d'une cétone encombrée, l'addition 1-4 l'emporte ([52]) *b*) *c*).

b) Si en α de la fonction cétone se trouve un doublet aromatique, l'addition du lithien se fait encore en 1-4 dans le cas de molécules encombrées ; ceci a été observé par Koelsch et Rosenwald ([53]) *a*) et par Fuson, Speranza et Gaertner ([53]) *b*). Une étude d'ensemble a été faite par Gaertner ([53]) *c*).

c) Bartlett, Swain et Woodward ([54]) par action du *t*.butyllithium sur la di *t*.butylcétone n'ont pas abouti, comme plus tard Vavon et Colin ([51]) *c*), au tri *t*.butylcarbinol mais ont préparé le di *t*.butylcarbinol, ce qui prouve que l'on est, à peu près, à la limite de réactivité de ce lithien.

d) Faber et Nauta ([51]) *a*) et ([55]) n'ont pu isoler le trimésitylcarbinol et ont étudié tout spécialement les produits de doublement obtenus par action de la dimésitylcétone sur le mésityllithium.

e) Enfin Braudes et Coles ([56]) faisant agir l'isobutylène-lithium sur une buténone ont abouti à 35 o/o du produit de doublement du lithien. On peut conclure que *dans l'action d'un lithien sur une cétone, on obtient normalement un alcool tertiaire. Si ce dernier ne peut se former, le lithien réagit sur les autres fonctions de la cétone et la production d'alcool secondaire est tout à fait exceptionnelle.*

L'action du lithien du chlorhydrate de pinène sur les cétones n'a pas été étudiée ; par contre, Vavon, Rivière et Angelo ([57]) ont montré que la partie isobornylique du magnésien du chlorhydrate de pinène, effectue une hydrogénation asymétrique de l'acétophénone et des cétones où le méthyle est remplacé par les groupements $-C_2H_5$, $n.C_3H_7$, iso C_3H_7, $n.C_4H_9$, $t.C_4H_9$. Dans ce dernier cas, on est très près d'une synthèse asymétrique totale. Il a semblé important de réaliser une étude parallèle du lithien en traitant d'une façon générale de l'action des cétones sur le lithien du chlorhydrate de pinène. Les faits suivants permettent de prévoir que les résultats seront différents :

([53]) *a*)C. Koelsch et R. Rosenwald, *J. Am. Ch. Soc.*, 1937, **59**, 2166 ; *b*) R. Fuson, G. Speranza et R. Gaertner, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 1155 ; *c*) R. Gaertner, *Chem. Rev.*, 1949, **45**, 493.

([54]) P. Bartlett, C. G. Swain et R. Woodward, *J. Am. Ch. Soc.*, 1941, **63**, 3229.

([55]) A. Faber et W. Nauta, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1943, **62**, 469.

([56]) E. Braude et J. Coles, *J. Ch. Soc.*, 1952, 1425.

([57]) *a*) G. Vavon, C. Rivière et B. Angelo, *Comptes Rendus*, 1946, **222**, 959 ; *b*) G. Vavon et B. Angelo, *Comptes Rendus*, 1947, 224, 1435.

1° *Le lithien et le magnésien ont des constitutions différentes :* 20 o/o d'isobornyllithium contre 50 o/o de radical isobornylique dans le magnésien.

2° *Les mécanismes proposés pour les réactions des cétones sur les lithiens et les magnésiens sont également distincts.* Pour les magnésiens, il se forme très rapidement un complexe entre la cétone et le magnésien, ce complexe réagit sur une seconde molécule de magnésien pour donner le produit définitif ([58]) :

$$\mathrm{RMgX} + \mathrm{R'-CO-R''} \xrightarrow{\text{vite}} \text{complexe stable}$$
$$\text{complexe stable} + \mathrm{RMgX} \rightarrow \text{produit formé} + \mathrm{RMgX}.$$

Dans le cas des lithiens ([59]), le lithien et la cétone forment réversiblement un complexe qui se transforme lentement en produit définitif :

$$\mathrm{RLi} + \mathrm{R'-CO-R''} \underset{\text{très vite}}{\overset{\text{vite}}{\rightleftharpoons}} \text{complexe} \xrightarrow{\text{lent}} \text{produit formé.}$$

RLi est d'une façon générale plus réactif que RMgX mais de plus, ici, RLi ne réagit que sur la cétone tandis que RMgX réagit sur le complexe RMgX, R' — CO — R'' et l'effet stérique est plus important dans ce second cas.

Les alcools tertiaires possédant un groupe bornyle ne sont pas connus, sauf peut-être le diphénylbornylcarbinol, qui est mentionné dans l'action du magnésien du chlorhydrate de pinène sur la benzophénone. Aucune constante n'en est donnée ([60]).

Nous avons fait agir le lithien du chlorhydrate de pinène sur les 8 cétones suivantes :

1) acétone, 2) diéthylcétone, 3) isopropyl *t.*butylcétone, 4) di *t.*butylcétone, 5) acétophénone, 6) *t.*butylphénylcétone, 7) amino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone, 8) éthylamino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone.

1° *Préparation des cétones.* — a) *Isopropyl* t.*butylcétone.* — *di* t.*butylcétone.* — Elles se préparent par la méthode d'Haller et Bauer ([61]). Après deux distillations, on trouve pour l'isopropyl *t* butylcétone : E = 134°-136°, *r* = 52 o/o et pour la di *t.*butylcétone : E = 148°-150°.

b) t.*butylphénylcétone.* — Elle peut se préparer ou par les organo-

---

([58]) C. G. Swain, *J. Am. Ch. Soc.*, 1947, **69**, 2306.
([59]) C. G. Swain et L. Kent, *J. Am. Ch. Soc.*, 1950, **72**, 518.
([60]) Jotsitch et Rojdestvensky, *Bull. Soc. Chim.*, 1910 [4], **8**, 915.
([61]) A. Haller et E. Bauer, *Ann. Chim. et Phys.*, 1913 [8], **29**, 313.

zinciques ([62]) *a*) ou par les magnésiens ([62]) *b*). Dans cette dernière méthode, on fait agir le chlorure de pivalyle sur le magnésien du bromobenzène. Nous avons obtenu la *t*.butylphénylcétone avec $r = 62$ o/o ; $E_{17} = 112°\text{-}114°$; $n_D^{20} = 1{,}5103$.

c) *Amino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone.* — Cette cétone a été préparée lors des essais concernant la diméthylamino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone. La suite des expériences est celle-ci :

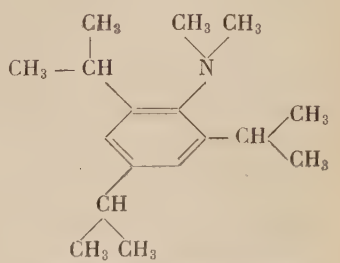
Le triisopropyl-2-4-6 nitrobenzène se prépare par action de l'acide nitrique sur le triisopropyl-1-3-5 benzène, en milieu acide acétique pur anhydre ([63]). En utilisant 1,5 mol. d'acide nitrique pour 1 mol. de carbure, notre rendement a été 95,5, voisin de celui indiqué par Newton : 98,6 o/o. Après cristallisation dans l'alcool isopropylique, ce dérivé nitré fond à 72°-73°.

Amino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène : Newton ([63]) a préparé cette amine par réduction du dérivé nitré dans l'alcool isopropylique, par l'hydrogène, en présence de nickel de Raney. Il a opéré en autoclave, à la température maximum de 100°. Nous avons réalisé cette même réduction par l'hydrogène, en présence de nickel de Raney, mais à la pression et température ordinaires. Pour 1/10 mol. dissoute dans 250 cm³ d'éther, en présence de 40 g de nickel de Raney, l'expérience dure 2 heures environ. Les constantes de l'amine sont : $E_{18} = 158°\text{-}160°$, $n_D^{20} = 1{,}5211$, $r = 75$ o/o.

Newton indique seulement : $n_D^{20} = 1{,}5189$, $r = 99{,}7$ o/o.

Le chlorhydrate de cette amine est une poudre blanche, insoluble dans l'eau : $F = 245°\text{-}247°$. Le dosage de ce chlorhydrate par un excès de potasse est correct.

Diméthylamino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène : $C_{17}H_{29}N$. — Ce dérivé n'étant pas connu, nous l'avons préparé par analogie avec la diméthylmésidine ([64]). L'amine (75,2 g) est traitée par un excès d'iodure de méthyle (225 g) en présence d'une solution de carbonate de sodium (170 g dans 1 125 cm³ d'eau). L'ensemble est chauffé au bain-marie pendant quelques heures. La fin de la réaction s'observe par le fait, que la couche organique, primitivement au fond du ballon, vient flotter à la surface et cristallise au refroidisse-



Diméthylamino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène.

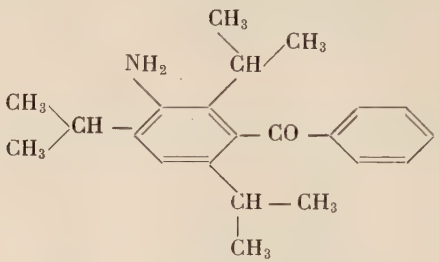
([62]) *a*) G. Tsatsas, *Ann. Chim.*, 1946 [12], **1**, 348 ; *b*) J. Ford, C. Thompson et C. Marvel, *J. Am. Ch. Soc.*, 1935, **57**, 2619.
([63]) A. Newton, *J. Am. Ch. Soc.*, 1943, **65**, 2434.
([64]) J. Sudborough et W. Roberts, *J. Ch. Soc.*, 1904, **85**, 234.

ment. Ce solide est repris par l'éther et agité avec de la potasse. Après cristallisation du produit brut blanc jaunâtre : F = 96°-98°, r = 81 o/o. Une seconde cristallisation donne des aiguilles blanches : F = 97°-98°5.

Anal. : Tr. o/o : C, 83,10 ; H, 11,91. — Calc. : C, 82,52 ; H, 11,815.

Le chlorhydrate de cette amine tertiaire se prépare aisément, en traitant l'amine en solution éthérée par une solution éthérée d'acide chlorhydrique : F = 170°-172°. Le dosage du chlore par le nitrate d'argent a donné 12,66 o/o de chlore pour 12,52 o/o théoriques.

Amino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone : $C_{22}H_{29}ON$. — Nous avons appliqué la réaction de Friedel à la diméthylamino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène et au chlorure de benzoyle, dans le sulfure de carbone, au bain-marie. La solution hydrolysée par de la glace est reprise par de l'éther, lavée à la soude et mise à sécher sur du chlorure de calcium. Pour purifier la cétone, on la fait cristalliser dans l'éther de pétrole ou l'alcool. Il se forme de grands prismes hexagonaux



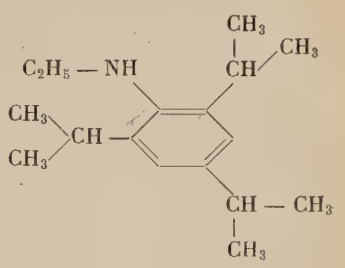
Amino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone.

F = 128°-130°. En produit pur, le rendement ne dépasse pas 25 o/o. L'analyse a montré qu'il s'agit, non de la diméthylamino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone mais de l'amino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone. En effet, pour cette dernière :

Anal. : Tr. o/o : C, 81,84 ; H, 9,05. — Calc. : C, 81,68 ; H, 9,04.

Cette façon de voir est confirmée par la réaction de cette aminocétone, sur le lithien du chlorhydrate de pinène. Il semble que la vérification essentielle serait de préparer cette même benzophénone, à partir de l'amino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène mais si l'on réalise cette expérience, on trouve non l'aminocétone mais l'amide : $C_6H_5 — CO — NHC_6H_2(C_3H_7)_3$ déjà préparée par Newton ([63]). La réaction est la même si l'on remplace l'amine par son chlorhydrate.

d) *Monoéthylamino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone :* $C_{24}H_{33}ON$. — Pour préparer cette cétone, on part de monoéthylamino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène : $C_{17}H_{29}N$. Cette amine a été préparée par analogie avec la diméthylamino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène : action de l'iodure d'éthyle en excès sur l'amino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène. L'analyse et les propriétés de l'amine ont montré que l'on s'arrête à l'amine secondaire. Après cristallisation dans l'alcool absolu, on a des aiguilles blanches : F = 80°-82°, r = 25 o/o.

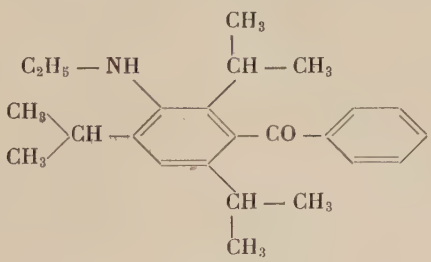


Ethylamino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène

Anal. : Tr. o/o : C, 82,26 ; H, 11,67 ; N, 5,90. — Calc. o/o : C, 82,52 ; H, 11,815 ; N : 5,66.

Le chlorhydrate est aisément obtenu par action d'acide chlorhydrique dissous dans l'éther anhydre : F = 262°-263°.

Pour préparer la cétone, on opère comme précédemment : action du chlorure de benzoyle sur l'amine, en présence de chlorure d'alumi-



Ethylamino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone.

nium dans le sulfure de carbone. L'éthylamino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone cristallise, en prismes, dans l'éther de pétrole : F = 124°-126° ; r = 69 o/o.

Anal. : Tr. o/o : C, 82,29 ; H, 9,40. — Calc. : C, 82,00 ; H, 9,46.

2° *Action des cétones sur le lithien du chlorhydrate de pinène.* — a) *Acétone.* — A 1/10 mol. du lithien du chlorhydrate de pinène, dans 322 cm³ de solution d'éther de pétrole, 1/10 mol. d'acétone dissoute dans 30 cm³ d'éther de pétrole a été ajoutée, goutte à goutte. Durant l'addition, on a observé un léger reflux du solvant et au bout de 30 minutes, la cétone de Michler a montré qu'il n'y avait plus de $\rangle C - Li$, aussi, l'ensemble a-t-il été immédiatement hydrolysé. Après deux distillations, on a obtenu 4 g d'un liquide incolore,

$E_{15} = 112°\text{-}116°$. Il s'agit du *diméthylbornylcarbinol* ($C_{13}H_{24}O$) qui n'est pas connu et dont les constantes sont les suivantes : $d_{18} = 0{,}9585$, $n_D^{18} = 1{,}4885$. R_M mesurée : 59,06, R_M calculée ($C_{13}H_{24}O$) = 59,38.

Le pouvoir rotatoire, en solution alcoolique à 5 o/o, est : $(\alpha)_{578} = -13°4$; $(\alpha)_{546} = -15°6$.

Anal. : Tr. o/o : C, 78,77 ; H, 12,28. — Calc. : C, 79,53 ; H, 12,32.

b) *Diéthylcétone.* — L'expérience a été conduite comme précédemment, sur 117/1 000 mol. de lithien. Après deux distillations, on a obtenu 10,5 *g* d'un liquide incolore : $E_{25} = 152°\text{-}156°$; $n_D^{17} = 1{,}4885$.

L'analyse a montré qu'il s'agit du *diéthylbornylcarbinol* ($C_{15}H_{28}O$) dont le rendement est de 40 o/o. En solution alcoolique à 5 o/o : $(\alpha)_{578} = -13°8$; $(\alpha)_{546} = -16°2$.

Anal. : Tr. o/o : C, 80,04 ; H, 12,44. — Calc. : C, 80,29 ; H, 12,58.

c) *Isopropyl* t.*butylcétone.* — Au lithien du chlorhydrate de pinène (116/1 000 mol.) a été ajoutée la quantité équimoléculaire d'isopropyl *t.*butylcétone (14,3 g), puis on a chauffé durant 17 h. 30. A la distillation, on n'a pas obtenu l'alcool secondaire : iso C_3H_7—CHOH—*t.*C_4H_9, $E = 145°\text{-}148°$, mais un liquide incolore (17,7 g), $E_{15} = 174°\text{-}178°$, $n_D^{16} = 1{,}5017$. L'analyse a montré qu'il s'agit de l'*isopropyl* t.*butylbornylcarbinol* ($C_{18}H_{34}O$) et le rendement atteint 60 o/o. En solution alcoolique à 5 o/o : $(\alpha)_{546} = +5°3$.

Anal. : Tr. o/o : C, 81,03 ; H, 12,63. — Calc. : C, 81,13 ; H, 12,86.

d) *Di* t.*butylcétone.* — Le lithien a été traité par la quantité équimoléculaire de di *t.*butylcétone (62/1 000 mol.). Aucune réaction n'étant visible, on a chauffé durant 30 heures mais il faut noter qu'au bout de 6 h. 30, le test de Gilman a montré qu'il n'y avait plus de $\diagup\!\!\diagdown C - Li$. A la première distillation, on n'a pas trouvé d'alcool secondaire mais 10,3 g d'un liquide incolore passant vers 190° sous 15 mm qui s'est pris en masse au refroidissement. Après cristallisation dans l'alcool, on a trouvé $F = 70°\text{-}71°$ et l'analyse a montré qu'il s'agit du *di* t.*butylbornylcarbinol* ($C_{19}H_{36}O$) dont le rendement est de 59 o/o.

Anal. : Tr. o/o : C, 81,62 ; H, 12,85. — Calc. : C, 81,36 ; H, 12,94.

Dans l'alcool, à la limite de concentration (1,66 o/o), on a trouvé comme pouvoir rotatoire : $(\alpha)_{546} = +2°4$.

e) *Acétophénone.* — Parmi les essais réalisés avec cette cétone, la meilleure préparation est la suivante. A l'acétophénone dans l'éther de pétrole, en faible excès, on a ajouté, goutte à goutte, le lithien dans l'éther de pétrole. Après l'addition on a chauffé durant 6 h. 15.

Après deux distillations, on a obtenu un produit jaune sirupeux, $E_{20} = 189°\text{-}192°$, qui d'après l'analyse est le *méthylphénylbornylcarbinol* ($C_{18}H_{26}O$), le rendement est seulement de 20 o/o.

Anal. : Tr. o/o : C, 85,24 ; H, 10,08. — Calc. : C, 83,67 ; H, 10,14.
$n_D^{14} = 1{,}5450$; $d_{14} = 1{,}022$.

R_M mesurée $= 81{,}5$; R_M calculée $(C_{18}H_{26}O/^{3=}) = 78{,}9$.

En solution à 4 o/o dans l'alcool, le pouvoir rotatoire est :

$$(\alpha)_{578} = + 13°04 \; ; \; (\alpha)_{546} = + 14°06.$$

f) *t.butylphénylcétone.* — Dans l'action des cétones sur le magnésien du chlorhydrate de pinène, Vavon, Rivière et Angelo ([57]) carbonatent l'excès de magnésien afin de l'éliminer ultérieurement sous la forme d'un sel de sodium soluble dans l'eau. Quand nous avons voulu appliquer cette méthode au lithien, nous avons remarqué que la totalité du lithien avait la possibilité de fixer le gaz carbonique :

$$RLi \rightarrow RCO_2Li \qquad R'OLi \rightarrow O{=}C\begin{matrix}OLi\\OR'\end{matrix}$$

C'est un cas, où les lithiens se séparent des magnésiens et présentent les propriétés des dérivés sodés. En effet, les bornéols sodés par exemple fixent le gaz carbonique, pour donner des carbonates de bornéol et de sodium et ceci permet de séparer bornéol et isobornéol ([65]). Cette remarque nous a permis d'aboutir à un produit pur dans l'action de la *t.*butylphénylcétone sur le lithien du chlorhydrate de pinène. Le lithien du chlorhydrate de pinène, dans l'éther de pétrole, a été traité par la quantité équimoléculaire de cétone ; après 10 minutes de chauffage, le test de Gilman ayant montré l'absence de $\rangle C - Li$, on a immédiatement carbonaté la solution. Par rapport au lithien initial, on a fixé 93 o/o de la quantité théorique de CO_2 ; on a hydrolysé par de l'eau pure et décanté. La solution aqueuse contenant le carbonate de lithium et d'alcoyle s'est divisée en deux couches, au bout de 20 heures, par suite de l'hydrolyse spontanée du carbonate. La couche organique a été distillée et on a isolé un produit incolore par transparence, bleuté par réflexion, $E_{25} = 210°\text{-}214$; $n_D^{18} = 1{,}5388$.

Dans l'éther de pétrole, une petite quantité de ce même produit a été retrouvée mais $n_D^{18} = 1{,}5270$.

L'analyse a montré qu'il s'agit du *t.butylphénylbornylcarbinol*

([65]) *a*) H. Baubigny, *Ann. Chim. et Phys.*, 1870 [4], **19**, 221 ; *b*) J. de Montgolfier, *Ann. Chim. et Phys.*, 1878 [5], **14**, 5.

($C_{21}H_{32}O$) dont le rendement est : 38 o/o (30 o/o dans la liqueur aqueuse, 8 o/o dans l'éther de pétrole).

Anal. : Tr. o/o : C, 84,40 ; H, 10,65. — Calc. : C, 83,94 ; H, 10,73.

Il est à noter que les pouvoirs rotatoires des deux fractions obtenues sont différentes, on a en effet dans tous les alcools étudiés, un mélange des deux formes bornylique et isobornylique et la fraction qui a passé dans l'éther de pétrole, lors de l'hydrolyse, correspond au carbonate qui s'hydrolyse le plus vite.

1° Fraction recueillie après hydrolyse lente de la solution aqueuse :

$$(\alpha)_{578} = 10°8, \qquad (\alpha)_{546} = 12°6, \qquad (\alpha)_{436} = 22°4.$$

2° Fraction recueillie par hydrolyse immédiate :

$$(\alpha)_{578} = 22°2, \qquad (\alpha)_{546} = 26°, \qquad (\alpha)_{436} = 47°4.$$

g) *Amino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone.* — L'action du chlorhydrate de pinène sur cette cétone se fait mal dans l'éther de pétrole et l'expérience a été réalisée dans les conditions suivantes. Le lithien du chlorhydrate de pinène, dans l'éther de pétrole, a été repris par du toluène et on a chassé l'éther de pétrole. A ce lithien, on a ajouté une solution toluénique d'amino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone (2 mol. de lithien pour 1 mol. de cétone). Après chauffage, pendant 7 heures, à l'ébullition du toluène, la cétone de Michler a montré qu'il n'y avait plus de $\diagdown\!\!\diagup C - Li$ et on a hydrolysé par de l'eau pure. Après avoir chassé le toluène, le résidu a été traité à la fois par une solution aqueuse chlorhydrique et par de l'éther et on a recueilli un chlorhydrate, à la fois insoluble dans l'éther et l'eau acidulée. Pour le purifier, on a isolé l'amine puis reprécipité le chlorhydrate. L'analyse a montré qu'il s'agit du chlorhydrate d'amino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène : $C_{15}H_{26}NCl$.

Anal. : Tr. o/o : C, 70,80 ; H, 10,32 ; Cl, 13,67. — Calc. : C, 70,42 ; H, 10,24 ; Cl, 13,86.

Le point de fusion de ce chlorhydrate : F = 245°-247° est bien le même que celui du chlorhydrate préparé directement sur l'amino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène. Le rendement est de 63 o/o. La réaction possible est la suivante :

$$H_2N - C_6H(C_3H_7)_3 - CO - C_6H_5 + 2C_{10}H_{17}Li$$
$$\rightarrow LiHN - C_6H_2(C_3H_7)_3 + C_{10}H_{16} + C_{10}H_{18} + C_6H_5C\!\!\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Li\end{matrix}$$

S'il y a suffisamment de lithien, l'action peut se poursuivre sur le deuxième hydrogène de la fonction amine et sur l'aldéhyde lithié mais l'alcool secondaire correspondant n'a pas été isolé.

h) *Monoéthylamino-3 triisopropyl-2-4 6 benzophénone.* — Le lithien du chlorhydrate de pinène, en solution toluénique, a été ajouté à l'éthylaminocétone également en solution toluénique (4 mol. de lithien pour 1 mol. de cétone). Après chauffage durant 7 heures, on a opéré comme dans le cas de l'aminocétone précédente. Le chlorhydrate insoluble, à la fois, dans l'éther et l'eau acidulée a été repris par de la potasse alcoolique et on a obtenu l'éthylamino-1 triisopropyl-2-4-6 benzène, F = 80°-82°. Il s'agit donc bien du chlorhydrate de cette éthylamine : F = 262°-263° et le rendement est, cette fois, $r = 83$ o/o. La réaction a été la suivante :

$$C_2H_5HN - C_6H(C_3H_7)_3 - CO - C_6H_5 + 2C_{10}H_{17}Li$$
$$\rightarrow C_2H_5LiN - C_6H_2(C_3H_7)_3 + C_{10}H_{16} + C_{10}H_{18} + C_6H_5 - C\begin{matrix}O\\Li\end{matrix}$$

La réaction peut encore se poursuivre sur l'aldéhyde lithié mais l'alcool secondaire correspondant n'a pas été isolé.

Pour les deux amino-cétones que nous avons étudiées, la réaction est donc la même et ces deux exceptions sont à joindre à celles déjà observées dans l'action des cétones sur les lithiens.

3° *Etude des résultats.* — Dans le tableau suivant, nous avons groupé les caractéristiques des six alcools tertiaires préparés.

Alcools	r o/o	E	F	n_D	$[\alpha]_{578}$ dans l'alcool
Diméthylbornylcarbinol .	20	112° 116° sous 20 mm.		1,4885 à 18°	— 13°4
Diéthylbornylcarbinol. .	40	152°-156° sous 25 mm.		1,4°85 à 17°	— 13°8
Isopropyl *t.*butylbornylcarbinol	60	174°-178° sous 15 mm.		1,5017 à 16°	$[\alpha]_{546} = + 5°3$
Di *t.* butylbornylcarbinol.	59		70°-71°		$[\alpha]_{546} = + 2°4$
Méthylphénylbornylcarbinol	20	189°-192° sous 20 mm.		1,5450 à 14°	+ 13°4
*t.*butylphénylbornylcarbinol	38	210°-214° sous 25 mm.		1,5388 à 18°	+ 10°8 et + 22°2

1° La première constatation qui s'impose est la différence de réactivité du lithien et du magnésien du chlorhydrate de pinène, vis-à-vis des cétones. Le lithien n'a pas, pour les cétones, le pouvoir hydrogénant du magnésien. Alors que le magnésien donne avec l'acétophénone et la *t*.butylphénylcétone des alcools secondaires actifs ([57]), le lithien conduit aux alcools tertiaires.

2° Les quatre cétones aliphatiques et les deux cétones aromatiques ayant encore un groupement aliphatique nous ont donné les alcools tertiaires correspondants. Pour quatre d'entre eux, les rendements sont acceptables et on peut considérer qu'il s'agit bien d'une préparation. Il faut observer que, *dans chaque cas, nous avons un mélange des formes bornylique et isobornylique* et ceci explique les distillations sur 3° ou 4° et les faibles pouvoirs rotatoires. Dans tous ces cas, la réactivité propre aux lithiens a joué son rôle.

3° Les deux amino-cétones étudiées n'ont pas donné l'alcool tertiaire dans leur action sur le lithien du chlorhydrate de pinène. L'amino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone et l'éthylamino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone ont donné lieu à la même réaction de coupure du noyau aminé. Ceci est à rapprocher des exceptions signalées dans l'introduction (p. 84). *Si un lithien réagit sur une cétone présentant un empêchement stérique, la réaction a lieu, non sur le carbonyle, mais sur les autres fonctions de la cétone* et par suite, elle dépend de la nature de ces autres fonctions. Nous ne pouvons formuler aucune loi générale, concernant l'effet stérique dans l'action des lithiens sur les cétones.

VUE D'ENSEMBLE SUR LE LITHIEN DU CHLORHYDRATE DE PINENE

L'ensemble de notre étude du lithien du chlorhydrate de pinène permet de mettre en évidence les points suivants :

Le lithien du chlorhydrate de pinène se prépare avec un rendement (65 à 75 o/o) voisin de celui du magnésien (65 à 70 o/o) mais au lieu d'une composition symétrique bornylique et isobornylique, le lithien est formé essentiellement de bornyllithium :

80 o/o d'après les expériences de carbonatation,

70 o/o d'après les expériences d'oxydation.

La *carbonatation* vive du lithien s'accompagne d'isomérisation et on obtient l'acide camphanecarbonique, de forme bornylique presque pur : $(\alpha)_{578} = -10^{0}$ à $-11^{0}2$; $r = 43$ o/o.

L'*oxydation* du lithien a montré que, contrairement à ce qui a lieu pour le magnésien, il n'y a pas d'isomérisation du lithien lors de

l'oxydation. La réactivité du lithien se traduit par le fait d'obtenir du camphre, à côté des bornéols.

L'*action des cétones* sépare nettement lithien et magnésien du chlorhydrate de pinène. Alors que le chlorure d'isobornylmagnésium est un hydrogénant asymétrique des cétones, le lithien, plus réactif, nous a permis de préparer six alcools tertiaires nouveaux; ceci confirme la différence de mécanisme proposée par Swain et Kent ([58]) et ([59]) dans l'action des cétones sur les lithiens et les magnésiens.

En accord avec ce que nous savons de l'action des lithiens sur les cétones encombrées, nous avons trouvé que le lithien du chlorhydrate de pinène réagit sur une telle cétone pour donner, non l'alcool tertiaire, ni l'alcool secondaire mais une action exceptionnelle dépendant de la structure de la cétone.

En résumé, le lithien du chlorhydrate de pinène peut se substituer au magnésien dans la préparation de l'acide camphanecarbonique de forme bornylique et dans celle du dibornylcarbinol car les rendements sont voisins et il n'y a pas à faire subir au lithien une isomérisation préalable. Dans leur action sur les cétones, lithien et magnésien sont très différents et pour la préparation des alcools tertiaires bornyliques, il faut s'adresser au lithien du chlorhydrate de pinène

CONCLUSION

La première partie de ce travail a été consacrée à l'*empêchement stérique dans la carbonatation des lithiens*. Nous avons étudié, à nouveau, l'action du gaz carbonique sur les :

phényllithium,
orthotolyllithium,

préparé et carbonaté les :

triisopropyl-2-4-6 phényllithium,
tétraisopropyl-2-3-5-6 phényllithium,
di *t*.butyl-2-5 phényllithium,

mis au point la préparation et effectué la carbonatation du lithien du chlorhydrate de pinène.

Les lois suivantes ont pu être dégagées :

1° *Quand l'effet stérique ne joue pas*, l'action du gaz carbonique sur un lithien conduit bien à une cétone. Si l'on veut obtenir l'acide, il faut adopter une technique où, à chaque instant, le gaz carbonique est en grand excès par rapport au lithien.

2° *Quand l'effet stérique intervient*, la carbonatation d'un lithien par le gaz carbonique conduit à l'acide et non à la cétone. La méthode

de grand excès de gaz carbonique convient aux molécules moyennement encombrées mais si l'effet stérique est considérable, c'est la carbonatation directe qui donne les meilleurs rendements en acides. Ces lois étant respectées, les lithiens peuvent comme les magnésiens, servir à préparer les acides par action du gaz carbonique.

Dans la seconde partie, nous avons étudié le *rôle du facteur stérique dans d'autres réactions du lithien du chlorhydrate de pinène.* L'*oxydation* de ce lithien conduit à un mélange de bornéol, isobornéol et camphre. En accord avec les résultats obtenus par carbonatation, ces expériences ont montré que le lithien du chlorhydrate de pinène a une structure essentiellement bornylique (70 à 80 o/o).

L'*action du formiate d'éthyle* a permis de préparer, à nouveau, le dibornylcarbinol et par *action sur les cétones*, nous avons pu faire la synthèse de six alcools tertiaires nouveaux :

diméthylbornylcarbinol, diéthylbornylcarbinol, isopropyl *t.*butylbornylcarbinol, di *t.*butylbornylcarbinol, méthylphénylbornylcarbinol, *t.*butylphénylbornylcarbinol.

Deux cétones aromatiques très encombrées, l'amino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone et l'éthylamino-3 triisopropyl-2-4-6 benzophénone ont donné lieu à la même réaction exceptionnelle de coupure du noyau aminé. Dans toute cette seconde partie, nous avons surtout mis en évidence la réactivité du lithien du chlorhydrate de pinène. *L'effet stérique n'est intervenu que pour empêcher la formation de deux alcools tertiaires extrêmement encombrés.*

L'ensemble de notre travail permet de conclure qu'au point de vue réactivité les lithiens sont bien intermédiaires entre les magnésiens et les dérivés sodés. Plus réactifs que les magnésiens, ils permettent de préparer de nombreux alcools tertiaires, moins réactifs que les dérivés sodés, ils sont plus aisés à préparer, puisqu'ils échappent généralement à la réaction de Wurtz.

La limite de réactivité, par empêchement stérique, se traduit différemment selon les cas étudiés ; nous pouvons énoncer :

1° L'action du gaz carbonique sur un lithien encombré conduit non plus à la cétone mais à l'acide.

2° Si un lithien réagit sur une cétone présentant un encombrement stérique, l'action a lieu, non sur le carbonyle, mais sur les autres fonctions de la cétone ; elle dépend de leur nature et on ne peut donc pas donner de résultats généraux.

Dans tous les cas, les lithiens sont de précieux moyens de synthèse et on ne peut qu'en recommander l'usage courant au laboratoire.

(Travail du Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure des Jeunes filles :
École Normale Supérieure).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Par Odilon CHALVET

I. — GÉNÉRALITÉS

1° Description des molécules à l'aide de la mécanique ondulatoire.

Dans cette étude nous nous intéressons uniquement aux hydrocarbures conjugués alternants pairs et aux radicaux libres alternants, c'est-à-dire aux corps comme le benzène, le styrolène, l'allyle, le pentadiényle, etc.

Nous excluons rigoureusement leurs dérivés substitués ou hétéroatomiques comme le toluène, la pyridine, etc.

L'étude de la fonction d'onde (1, 2, 3) décrivant le cortège électronique de telles molécules conduit à écrire l'énergie de l'état fondamental sous la forme d'une somme :

$$E_0 = E_{0\pi} + E_{0\sigma} + E_{0\sigma\pi}. \qquad (1)$$

Le terme $E_{0\sigma}$ représente une somme d'intégrales portant sur des fonctions hybrides sp^2 de la théorie de la valence dirigée de Pauling (4, 5). $E_{0\pi}$ une somme d'intégrales portant sur des fonctions $2p_z$ restées à l'état pur et $E_{0\pi\sigma}$ une somme d'intégrales portant à la fois sur des fonctions hybridées sp^2 et $2p_z$ pures ; or les fonctions hybrides ont la propriété d'être grandes lorsque $2p_z$ est petite et réciproquement ce qui permet de penser que le terme $E_{0\sigma\pi}$ est petit ou plus exactement peu variable quand on perturbe la molécule.

Une controverse est ouverte actuellement sur ce point (6, 7) ; la question ne paraissant pas résolue nous continuerons comme par le passé à négliger ce terme ou plus exactement ses variations.

2° Rappel de quelques notions de cinétique.

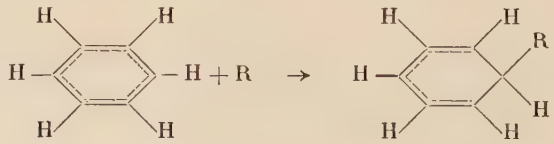
a) **Introduction.** — Au cours d'une réaction bimoléculaire $A + B \rightarrow C + D$ nous admettrons avec Eyring, Pelzer, Evans, Polanyi (8) qu'une étape intermédiaire de la réaction représentée par AB (appelé état de transition ou complexe intermédiaire) est en équilibre avec A + B d'une part et C + D d'autre part. On peut montrer que (9) :

$$k = \frac{\mathbf{k}.T}{h} \frac{f_{AB}}{f_A f_B} \mathbf{e}^{-\frac{\Delta E_{0\ vib.}}{RT}} \mathbf{e}^{-\frac{\Delta E_{0\ élect.}}{RT}} \qquad (2)$$

où k est la constante spécifique de vitesse de la réaction dans le sens $A + B \rightarrow C + D$; $\mathbf{k}$ la constante de Boltzmann, f_{AB}, f_A, f_B les fonctions de partition (10) relatives aux corps AB, A, B respectivement, R la constante des gaz parfaits, $\Delta E_{0\ \text{vibration}}$ la différence entre les plus bas états d'énergie de vibration à la température o absolu des systèmes A et B d'une part et AB d'autre part ; $\Delta E_{0\ \text{électronique}}$ celle des plus bas états d'énergie électronique.

Le terme $\Delta E_{0\ \text{électronique}}$ a été étudié par London (11) dans le cas de molécules simples et par Polanyi dans le cas de molécules organiques au cours d'une réaction du type $A + BC \rightarrow AB + C$. Mais leurs calculs sont très laborieux et deviennent pratiquement impossibles dès que la taille de la molécule devient un peu importante.

b) **Approximation de Wheland** — Wheland (12) a proposé une méthode d'approximation permettant de calculer le terme $\Delta E_{0\ \text{électronique}}$. Il admet, en accord avec la théorie de l'état de transition, qu'une liaison naît entre le réactif R et la molécule M ; ceci peut être schématisé de la façon suivante :



Le pointillé représente le domaine des fonctions Φ_π et le trait plein celui des fonctions Φ_σ. Soit $E_{0(M)}$ l'énergie fondamentale de la molécule M et $E_{0(M_1)}$ celle du complexe intermédiaire. Nous avons :

$$E_{0M} = E_{0\pi(M)} + E_{0\sigma(M)} \qquad (3)$$

$$E_{0M_1} = E_{0\pi(M_1)} + E_{0\sigma(M_1)} + E' \qquad (4)$$

E′ étant l'énergie de formation de la liaison CR. La différence $\Delta E_0 = E_{0(M_1)} - E_{0(M)}$ est égale à la partie de la barrière de potentiel introduite par la variation de l'énergie électronique du système au cours de la réaction.

Le but de ce travail n'étant pas d'atteindre la valeur expérimentale de la barrière de potentiel mais d'obtenir un moyen rapide de comparaison de la réactivité chimique de diverses molécules vis-à-vis d'un réactif donné on peut admettre que E′ est constant et l'éliminer des calculs.

D'autre part l'examen du schéma ci-avant montre que le système σ ne reçoit que des perturbations négligeables par rapport à celles que subit la partie π. Nous pouvons donc admettre comme le fait Wheland que la différence $E_{0\pi(M_1)} - E_{0\pi(M)}$ est une partie importante de la barrière de potentiel.

II. — MÉTHODES DE CALCUL

Pour évaluer la différence $E_{0\pi(M_1)} - E_{0\pi(M)}$ nous avons plusieurs méthodes à notre disposition.

1° Méthode des orbitales moléculaires (approximation L. C. A. O.) (13).

La fonction Φ_π est représentée par un produit d'orbitales moléculaires :

$$\Phi_\pi = \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\beta(2)\varphi_3(3)\alpha(3)\ldots \qquad (5)$$

α et β sont les fonctions de spin des électrons ; le principe de Pauli interdit de mettre plus de deux électrons sur chaque orbitale. Chacune des orbitales moléculaires est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\varphi_j = \sum_n c_{jn}\psi_n. \qquad (6)$$

La technique usuelle du calcul des variations conduit à la résolution d'un déterminant séculaire et l'énergie de la molécule étudiée s'écrit :

$$E_{0\pi} = m\alpha + k_0\beta \quad \text{ou} \quad \alpha_r = \int \psi_r H \psi_r d\tau \quad \text{et} \quad \beta_{rs} = \int \psi_r H \psi_s d\tau.$$

2° Méthode des états de spin.

La méthode de Slater (15) appliquée, par Vroelant et Daudel (14), à l'étude de la fonction Φ_π conduit à représenter celle-ci par une combinaison linéaire de fonction ψ_K associée aux différents états de spin de la molécule :

$$\psi_K = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^p PA(1)\alpha(1)B(2)\beta(2)\ldots \tag{7}$$

le calcul des variations conduit à écrire l'énergie sous la forme :

$$E_{0\pi} = n_Q + k'_0 A \tag{8}$$

$$Q = \int A(1)\alpha(1)B(2)\beta(2)\ldots E(n)\alpha(n)HA(1)\alpha(1)B(2)\beta(2)\ldots E(n)\alpha(n)d\tau \tag{9}$$

intégrale coulombienne

$$A_i = \int A(1)\alpha(1)B(2)\beta(2)\ldots E(n)\alpha(n)HB(1)\alpha(1)A(2)\beta(2)\ldots E(n)\alpha(n)d\tau$$

intégrale d'échange relative à la liaison i.

3° Méthodes d'approximation.

Les méthodes que nous venons d'exposer conduisent à des calculs assez longs.

C'est pourquoi divers auteurs et nous-mêmes avons mis au point des méthodes de calculs rapides mais approchées.

a) **Approximation de la méthode des états de spin.** — Vroelant et Daudel (16) utilisant la notion de type de liaison introduite par Hartmann (17) ont donné une méthode simple permettant de calculer rapidement le coefficient k'_0 figurant dans l'énergie fondamentale d'un hydrocarbure alternant pair.

Les auteurs ont montré que $k'_0 = \sum_\nu x_\nu$ où x_ν est un paramètre ne dépendant que du type de la liaison, il est donné par la relation :

$$x^2 - \nu x - 1 = 0.$$

Soit pour :

$\nu = 0$	$x = 1$	$\nu = 3$	$x = 0{,}302$
$\nu = 1$	$x = 0{,}618$	$\nu = 4$	$x = 0{,}236$
$\nu = 2$	$x = 0{,}414$		

Rappelons qu'on appelle type d'une liaison le nombre de liaisons C — C aboutissant aux extrémités de la liaison considérée. Le

tableau I (18) compare les valeurs de k'_0 ainsi obtenues à celles évaluées par la méthode rigoureuse des états de spins pour différentes molécules.

Tableau I

Substance	k'_0 approché	k'_0 rigoureux (14)	Ecart en o/o
Butadiène	1,65	1,73	— 5
Hexatriène	2,49	2,49	0
Benzène	2,50	2,61	— 4
Styrolène	3,19	3,31	— 3
Naphtalène	3,94	4,03	— 2

Il apparaît d'après ces résultats que l'erreur ne dépasse pas 5 o/o. Le tableau II (18) souligne que la méthode ne peut être appliquée au cas des radicaux libres que moyennant une perte notable de précision.

Tableau II

Radical	k'_0 approché	k'_0 rigoureux (19)	Ecart en o/o
Allyle	1,239	1	+ 20
Pentadiényle	2,064	1,855	+ 10
Heptatriényle. . . .	2,892	2,665	+ 8
Benzyle	2,676	2,4092	+ 8

Nous pouvons améliorer la précision de l'approximation V. D. par un procédé empirique.

En conservant la formule $k'_0 = \sum_{\nu} x_\nu$ qui peut être écrite :

$$k'_0 = n_0 x_0 + n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3 + n_4 x_4 \qquad (10)$$

n_0, n_1, n_2, n_3, n_4 étant le nombre de liaisons de type 0, 1, 2, 3, 4. Pour la molécule de benzène $k'_0 = 2{,}61$, cette molécule renfermant 6 liaisons de type 2 on tire : $x_2 = 0{,}435$,

du butadiène on tire en tenant compte de la valeur de x_2 : $x_1 = 0{,}647$,

de même du styrolène on tire : $x_3 = 0{,}307$

et du naphtalène : $x_4 = 0{,}200$.

Le même travail dans le cas des radicaux libres donne :

$x_1 = 0{,}500$ à partir de l'allyle,
$x_2 = 0{,}427$ à partir du pentadiényle,
$x_3 = 0{,}132$ à partir du benzyle (18).

Cependant on peut remarquer (tableau II) que l'erreur entre k'_0 rigoureux et k'_0 approché est toujours par excès et diminue quand la taille de la molécule augmente. Autrement dit la divergence entre les énergies calculées à l'aide des x_ν déterminés pour les hydrocarbures alternants pairs et les énergies rigoureuses diminue quand le nombre de carbones augmente.

La formule suivante paraît tenir compte de cette propriété :

$$k''_0 = k'_0(x_\nu)\left[\frac{3{,}5}{2{,}5 + 10^{4/m}}\right] \qquad (11)$$

m étant le nombre d'atomes de carbone. En remplaçant k'_0 par k''_0 on obtient en effet le tableau III.

Tableau III

Substances	k''_0	k'_0 (rigoureux)
Allyle	0,970	1
Pentadiényle	1,861	1,855
Heptatriényle	2,700	2,665
Benzyle	2,482	2,4092

Malheureusement (18) nous manquons de déterminations rigoureuses pour savoir si le procédé empirique améliore beaucoup la valeur de l'approximation. Signalons cependant que dans le cas de l'anthracène et du phénanthrène (20) on obtient respectivement 5,45 au lieu de 5,47 (valeur rigoureuse) et 5,49 au lieu de 5,5 ce qui améliore la valeur de l'approximation.

b) **Approximation de la méthode des orbitales moléculaires.** — Une approximation du même genre permet d'évaluer rapidement le coefficient k_0 de l'intégrale β dans l'expression :

$$E_{0\pi} = mx + k_0\beta. \qquad (12)$$

En conservant $k_0 = \sum_\nu x_\nu$ et par un procédé empirique Monique Roux et Raymond Daudel (21) ont attribué aux x_ν les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{llll} x_0 = 2 & \text{pour } \nu = 0 & x_3 = 1{,}177 & \text{pour } \nu = 3 \\ x_1 = 1{,}568 & \text{pour } \nu = 1 & x_4 = 1{,}050 & \text{pour } \nu = 4 \\ x_2 = 1{,}333 & \text{pour } \nu = 2 & & \end{array} \qquad (13)$$

Les deux auteurs ont montré que l'erreur sur k_0 n'atteignait que rarement 1 o/o.

Pour calculer les coefficients k_0 des radicaux libres nous pouvons utiliser les mêmes valeurs des x_ν à condition de multiplier $\sum_\nu x_\nu$ par le coefficient (22) :

$$\frac{12{,}8}{11{,}8 + 10^{1/m}}. \qquad (14)$$

Nous avons pu tester la valeur de cette approximation dans une quinzaine de cas, l'erreur n'a jamais dépassé 5 o/o.

4° Comparaison des grandeurs calculées par les deux méthodes et leurs approximations respectives.

a) **Energie fondamentale.** — Le tableau IV compare les résultats de la méthode L. C. A. O. (1) et des états de spins (2).

On représente ces énergies par les coefficients k'_0 ou k_0.

Tableau IV

Désignation des corps	Energies		Désignation des corps	Energies	
	E.S. (24)	O.M. (23)		E.S.	O.M.
Butadiène	1,73	4,472	Anthracène	5,45	19,313
Hexatriène	2,49	6,988	Phénanthrène	5,50	19,444
Benzène	2,61	8,000	Biphényle	4,78	16,388
Styrolène	3,31	10,426	Triphényl-éthylène .	7,89	27,296
2 vinyl butadiène .	2,45	6,898	Stilbène	5,56	19,116
Naphtalène. . . .	4,03	13,680	Octatétraène. . . .	3,31	9,518

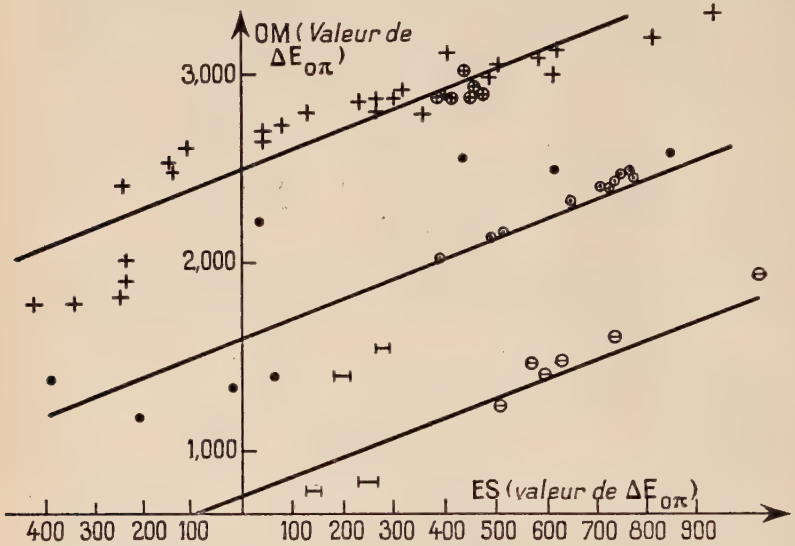
b) **$\Delta E_{0\pi}$ (contribution des électrons π aux barrières de potentiel).** — La comparaison des valeurs obtenues pour les quantités d'énergies $\Delta E_{0\pi}$ introduites par les électrons π dans la barrière de potentiel, au cours d'une réaction de substitution radicalaire, apporte des éléments nouveaux.

Le point remarquable de la figure 1 est l'apparition de trois droites,

(1) Notée O.M.
(2) Notée E.S.

une pour chaque type d'atome (1). De plus ces courbes semblent montrer que si les deux méthodes classent dans le même ordre les réactivités relatives de deux atomes de même type, il n'en est plus de même dans le cas des atomes de types différents.

Cette difficulté n'est qu'apparente ; elle réside dans la nécessité où l'on se trouve de présenter des résultats sous une forme incomplète ; les



⊢ *Points correspondants aux atomes de type 1 calculés dans l'approximation V.D.*

• " " " " " 2 " " " "

\+ " " " " " 3 " " " "

Les points entourés d'un cercle sont calculés exactement par la méthode des états de SPIN

Fig. 1.

valeurs portées sur les courbes de la figure I ne sont pas les contributions $\Delta E_{0\pi}$ aux barrières de potentiel mais seulement les différences entre les coefficients $k'_{0(M)}$ et $k'_{0(M_1)}$ d'une part et $k_{0(M)}$ et $k_{0(M_1)}$ d'autre part.

Or dans les deux méthodes l'énergie n'est pas divisée de la même façon entre terme coulombien et terme d'échange. En méthode L. C. A. O. pour une molécule :

$$E_{0\pi} = m\alpha + k_0\beta. \qquad (15)$$

(1) Le type d'un atome étant le nombre des liaisons C-C qui partent de cet atome.

α est l'interaction coulombienne avec le reste de la molécule d'un électron supposé évoluant sur une orbitale atomique de l'un des atomes de la molécule. Le calcul de $\Delta E_{0\pi}$ selon le procédé de Wheland fait disparaître un électron π, on peut admettre avec une approximation convenable qu'un des éléments α disparaît quel que soit le type de l'atome attaqué.

L'énergie π du complexe intermédiaire est égale à :

$$E_{0\pi(M_1)} = (m-1)\alpha + k_{0(M_1)}\beta \qquad (16)$$

et :

$$\Delta E_{0\pi} = -\alpha + [k_{0(M_1)} - k_{0(M)}]\beta.$$

En méthode des états de spin on a :

$$E_{0\pi} = nQ + k'_0 A. \qquad (17)$$

Mais ici Q est l'énergie coulombienne π relative à une des n liaisons de la molécule.

La fixation d'un électron π par un réactif va donc faire disparaître 1, 2 ou 3 termes Q selon que l'atome attaqué est du type 1, 2 ou 3 et par conséquent il y a une formulation de $\Delta E_{0\pi}$ pour chacun de ces cas :

$$\begin{aligned}
\Delta E_{0\pi} &= -Q + [k'_{0(M_1)} - k'_{0(M)}]A \text{ pour le type 1.}\\
\Delta E_{0\pi} &= -2Q + [k'_{0(M_1)} - k'_{0(M)}]A \text{ pour le type 2.}\\
\Delta E_{0\pi} &= -3Q + [k'_{0(M_1)} - k'_{0(M)}]A \text{ pour le type 3,}
\end{aligned} \qquad (18)$$

ce qui explique l'apparition des trois droites de la figure I. Ces droites sont équidistantes, ceci permet d'attribuer à l'intégrale Q une valeur voisine de 0,7 A.

c) **Charges.** — En méthode des orbitales moléculaires on définit la charge (25) comme : $q_r = \frac{\partial E_{0\pi}}{\partial \alpha_r}$ c'est-à-dire $\sum_i c_{ir}^2$.

Coulson et Rushbrooke (26) ont montré que les sommets des hydrocarbures alternants pairs dans leur état fondamental possèdent des charges unitaires.

En méthode des états de spin Vroelant et Daudel n'introduisent pas les états de spin ioniques tels que :

$$\psi = \sum_P (-1)^P PA(1)\alpha(1)A(2)\beta(2) \ldots E_{(n)}\alpha(n). \qquad (19)$$

Il est donc impossible de définir la charge q_r d'un atome dans cette méthode telle qu'elle est présentée.

Nous adoptons donc le résultat de la méthode L. C. A. O. pour conclure que les charges d'un hydrocarbure alternant pair sont unitaires.

Remarque. — Si on calcule le jeu de coefficients c_k correspondant à la racine $\alpha + 0\beta$ d'un radical libre on s'aperçoit que :

$$c_k = x_k, \qquad c_{k+1} = 0, \qquad c_{k+2} = x_{k+2}, \qquad c_{k+3} = 0, \text{ etc.}$$

On en tire que si l'on ionise un radical libre les charges différentes de l'unité apparaissent seulement sur les sommets k, $k+2$, $k+2n$.

d) **Indice de liaison.** — Coulson (27) définit l'indice de liaison dans le cadre de la méthode L. C. A. O. comme $p_{rs} = \frac{1}{2}\frac{\partial E_{0\pi}}{\partial \beta_{rs}}$, c'est-à-dire $2\sum_i \sum_{s>r} c_{ir}c_{is}$.

De la même manière Vroelant et Daudel (14) définissent un indice d'échange, en méthode des états de spin on a :

$$n_i = -\frac{\partial E_{0\pi}}{\partial A_i} = -\sum_{KL} \chi_K \chi_L$$

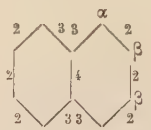
cet indice varie entre $-\frac{1}{2}$ et $+1$; pour retrouver l'intervalle de variation 0, $+1$ plus commode il suffit d'appliquer la transformation linéaire $I = \frac{2}{3}\left[n + \frac{1}{2}\right]$ auquel cas I est équivalent à l'indice de liaison défini par Penney (28) dans le cadre de la mésomérie.

Vroelant et Daudel ont montré que l'indice d'une liaison d'un type donné ne dépend en première approximation que des types des liaisons adjacentes.

On peut alors noter une liaison à l'aide de l'ensemble des types représentant les liaisons adjacentes.

On appelle notation (29) d'une liaison l'ensemble considéré ordonné par ordre croissant.

Dans le cas du naphtalène, formule ci-après, la liaison $\beta\beta$ ayant pour voisines deux liaisons de type 2 sera notée (2.2). On notera (2.3) la liaison $\alpha\beta$ et (3.3.3.3) la liaison centrale :



Divers auteurs ont montré qu'il existait une relation entre indice de liaison et distance interatomique (30) ; en regard de chaque valeur d'indice de liaison on peut donc faire correspondre la valeur moyenne de la longueur de la liaison (16). A partir des mesures expérimentales des distances interatomiques du pyrène, de l'ovalène, du naphtalène, et de l'anthracène (31) on peut tirer le tableau V dans lequel les distances sont groupées en fonction de leur notation ; on remarque que

l'erreur apportée par cette classification ne dépasse pas l'erreur expérimentale ce qui justifie dans une certaine mesure cette manière de procéder.

TABLEAU V

Notation	Distance en Å	Notation	Distance en Å
(4, 4, 4,4)	1,44 ± 0,02	(3, 3,4), (2,2)	1,40 ± 0,01
(2, 3, 4)	1,425 ± 0,025	(2, 3)	1,375 ± 0,02
(3, 3, 4,4)	1,415 ± 0,025	(3,3)	1,37 ± 0,025

La comparaison des résultats (18) obtenus à l'aide des deux méthodes conduit à un accord très bon lorsque les deux méthodes sont utilisées rigoureusement. L'usage de l'approximation diminue cet accord mais les résultats restent très convenables surtout en regard de la rapidité exceptionnelle de la méthode V. D.

La notion de notation peut être appliquée à la méthode L. C. A. O., elle permet de réunir en groupes les indices de liaison ; mais il n'existe pas une correspondance univoque entre notation et indice de liaison. Le caractère de double liaison de Pauling (32) (simple rapport entre le nombre de formules kékuléennes qui rendent doubles certaines liaisons et leur nombre total) est un paramètre qui permet d'établir une telle correspondance au sein de chaque groupe.

Les courbes peuvent être construites (33) à l'aide des diagrammes classiques de la méthode L. C. A. O. La relation existant entre les indices de liaisons L. C. A. O. et les indices de liaisons de Penney permet de faire figurer sur l'abaque une échelle donnant ces derniers indices.

La construction de telles courbes est possible pour toutes les notations. Des complexités apparaissent dans certains cas, ainsi : pour l'abaque noté (2.3.4) la courbe représente une fourche (fig. 2), pour lever cette indétermination il faudrait sous-classer les liaisons selon leur origine :

a) celles provenant des carbures droits appartenant à la série « linéaires » : benzène, naphtalène, anthracène ; ...

b) celles provenant de carbures « d'angles » appartenant à la série phénanthrène, chrysène, etc...

Cette précaution semble superflue, si l'on adopte un abaque moyen ; on remarque que l'erreur maximum commise sur la valeur de l'indice de liaison est de l'ordre de 0,02 ce qui correspond à une erreur sur la distance interatomique de 0,005 Å (si l'on adopte la relation indice de liaison, distance interatomique comme critère de

référence), de l'ordre de l'erreur expérimentale dans le cas des meilleures mesures connues actuellement (34).

La méthode semble particulièrement bonne pour les molécules formées d'un grand nombre de noyaux accolés.

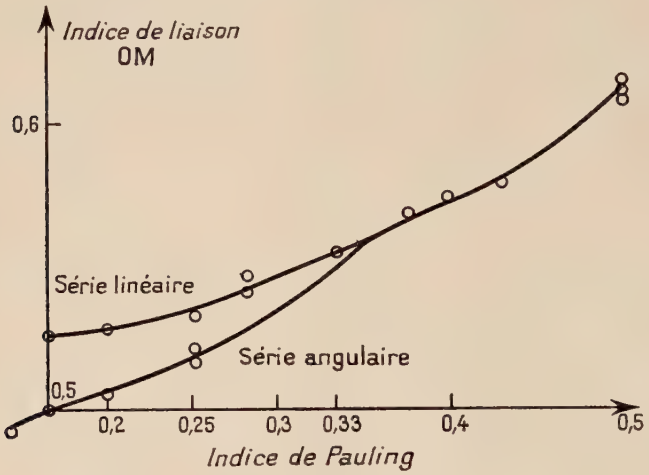


Fig. 2.

e) **Indice de valence libre.** — Cette grandeur directement liée à celle d'indice de liaison a été définie indépendamment par Coulson (35) pour la méthode des orbitales moléculaires, Swartholm (36), R. Daudel et Mme Pullman (37) pour la mésomérie et les états de spin.

Soient :

$$F_r = C - \sum_m p_{rm} \quad \text{pour la méthode L. C. A. O.}$$

$$J_r = C' - \sum_m I_{rm} \quad \text{pour la méthode des états de spin.}$$

L'approximation de Vroelant et Daudel (29) permet de calculer rapidement les indices de valence libre en méthode des états de spin.

La comparaison des résultats (18) des deux méthodes ES, OM conduit à des conclusions analogues à celles que nous avons tirées de la comparaison des indices de liaison.

La méthode des abaques permet de calculer également très rapidement les valeurs des indices de valence libre soit en méthode des orbitales moléculaires, soit en méthode des états de spin.

La comparaison des résultats tirés de cette approximation n'est pas utile car ces grandeurs ne sont pas déterminées d'une façon indépendante.

Remarque. — Nous avons vu que si dans la série des coefficients c_k correspondant à la racine $\alpha + O\beta$ d'un radical libre :

$$c_k = x_k \qquad \text{on a :} \qquad c_{k+1} = 0 \ldots$$

Il en résulte que les indices de liaisons et les indices de valence libre d'ions positifs ou négatifs dérivant d'un radical libre sont égaux aux mêmes indices de ce radical libre.

f) **Polarisabilités.** — Coulson et Longuet Higgins (38) ont introduit dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires une série de coefficients destinés à suivre l'évolution d'une molécule sous l'influence d'une perturbation. Si l'on décompose l'énergie $dE_{0\pi}$ en série de Taylor par rapport à l'intégrale α nous avons :

$$dE_{0\pi} = \sum_r \frac{\partial E_{0\pi}}{\partial \alpha_r} d\alpha_r + \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{\partial^2 E_{0\pi}}{\partial \alpha_r \partial \alpha_s} d\alpha_r d\alpha_s \ldots \qquad (20)$$

La quantité $\frac{\partial^2 E_{0\pi}}{\partial \alpha_r \partial \alpha_s}$ porte le nom général de polarisabilité.

Quand $r = s$ elle prend le nom d'autopolarisabilité, on a :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_r^2} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_r} \qquad (21)$$

en se souvenant de la définition de la charge.

Quand $r \neq s$ elle prend le nom de polarisabilité mutuelle, on a :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_r \partial \alpha_s} = \frac{\partial q_s}{\partial \alpha_r} . \qquad (22)$$

L'autopolarisabilité indique dans quelle mesure la charge d'un atome r est susceptible de variation quand on approche de cet atome un ion positif ou négatif.

Nous avons vu que les hydrocarbures possèdent des charges unitaires, si lors de l'approche d'un ion, la charge d'un atome peut varier dans un large domaine, on comprend intuitivement que cette variation favorise le couplage ion atome de la molécule attaquée.

D'autre part, l'indice de valence libre mesure la possibilité, pour un atome d'un hydrocarbure conjugué alternant pair, de pouvoir créer entre lui-même et un atome d'une molécule voisine, une liaison nouvelle.

On pouvait penser que ces deux grandeurs varient parallèlement, ce que montrent les courbes suivantes (39). La figure 3 relie les autopolarisabilités aux indices de valence libre F de la méthode des orbitales moléculaires.

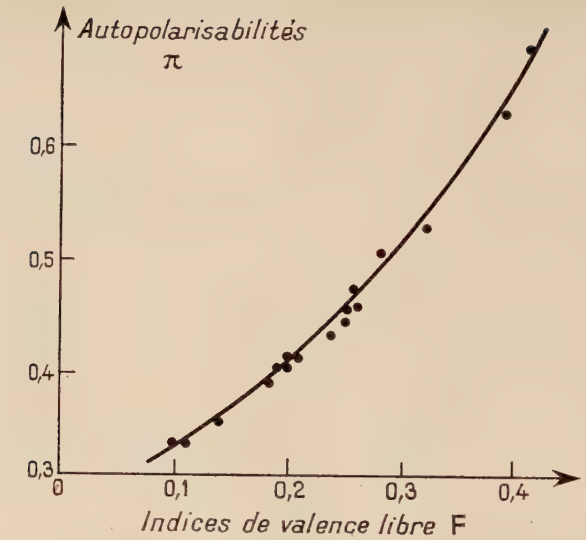

Autopolarisabilités
π
0,6
0,5
0,4
0,3
0
0,1
0,2
0,3
0,4
Indices de valence libre F

Fig. 3.

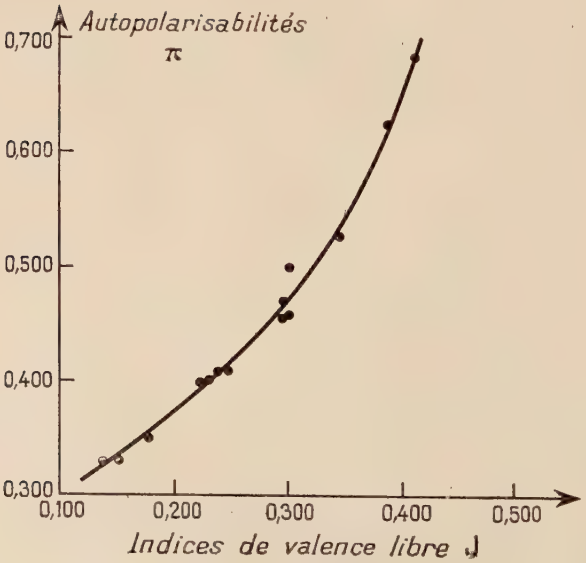

Autopolarisabilités
π
0,700
0,600
0,500
0,400
0,300
0,100
0,200
0,300
0,400
0,500
Indices de valence libre J

Fig. 4.

L'univocité de cette relation n'est obtenue qu'à la condition de prendre pour constante de définition des indices de valence libre F les valeurs :

C = 1,73 pour les atomes de type 3.
C = 1,58 pour les atomes de type 2.
C = 1,28 pour les atomes de type 1.

La figure 4 relie les autopolarisabilités aux indices de valence libre J calculés à l'aide de la méthode des états de spin ; comme dans le cas précédent l'univocité de la relation n'est obtenue qu'à la condition de prendre pour C' les valeurs 1,66, 1,48, 1,30 (40) respectivement pour les atomes de type 3, 2 et 1.

Nous verrons ultérieurement une justification supplémentaire des valeurs de ces constantes.

La polarisabilité mutuelle π_{rs} indique dans quelle mesure la charge de l'atome s est susceptible de varier quand on perturbe l'atome r.

D'après les remarques précédentes on pouvait penser que la polarisabilité mutuelle indique comment varie l'indice de valence libre de l'atome s quand on perturbe r ; ce que nous avons effectivement vérifié (41).

Nous avons de plus établi qu'il existe une relation entre l'indice de polarisabilité mutuelle de deux atomes adjacents et l'indice de la liaison reliant les deux atomes considérés (42). Comme il fallait s'y attendre lorsque deux atomes r et s sont adjacents la variation de l'indice de valence libre ΔI_{VL} de s quand on perturbe r est une fonction de l'indice de liaison p_{rs} ou I_{rs} (43).

III. — ÉTUDE DES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION

1° Relation entre barrière de potentiel et valence libre (44).

Les diverses remarques formulées à propos de la valence libre et de l'autopolarisabilité laissent prévoir que ces grandeurs de nature purement statique sont liées à la notion de barrière de potentiel qui tient compte dans une certaine mesure de l'aspect dynamique des réactions.

En nous plaçant dans le cadre de l'approximation de la méthode des états de spin telle qu'elle a été formulée par Vroelant et Daudel nous avons montré (45) dans le cas des hydrocarbures conjugués alternants pairs et des radicaux libres que la contribution $\Delta E_{0\pi}$ des

électrons π à la barrière de potentiel d'une réaction de substitution radicalaire est une fonction décroissante de l'indice de valence libre du sommet sur lequel s'effectue la substitution (fig. 5).

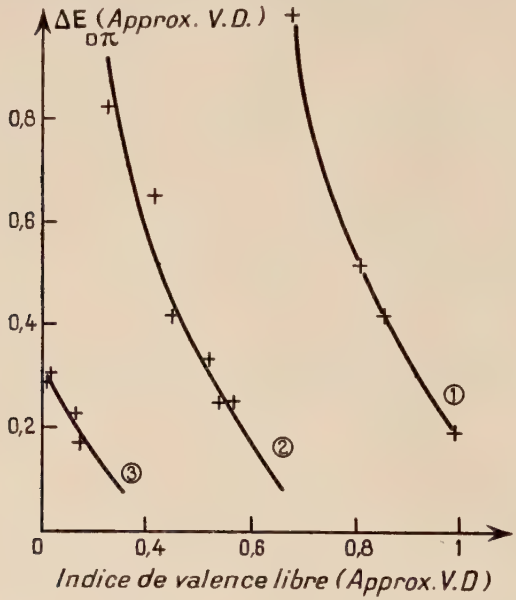


Fig. 5. — Les numéros près des courbes indiquent le type de l'atome.

Tableau VI

Désignation de l'atome	$\Delta E_{0\pi}$	Indice de valence libre (app. V. D.)
Ethylène	1	0,682
Butadiène 1	0,414	0,855
Styrolène (extrémité)	0,507	0,805
Parabenzoquinométhane (extrémité)	0,192	0,990
Butadiène 2	0,650	0,418
Hexatriène 2	0,828	0,331
Hexatriène 3	0,242	0,546
Octatétraène 4	0,420	0,638
Naphtalène (α)	0,335	0,522
Naphtalène (β)	0,513	0,418
Anthracène méso	0,250	0,570
Naphtalène atome central	0,212	0,259
Anthracène atome central	0,305	0,211
Phénanthrène atome central	0,171	0,277
Stilbène atome central	0,277	0,203

Cette relation se décompose en trois courbes parallèles suivant la nature des types des atomes de carbone sur lesquels a lieu la réaction.

Monique Roux (46) a confirmé l'obtention de trois courbes distinctes en étudiant la même relation à l'aide de la méthode L. C. A. O.

Burkitt, Coulson, Longuet-Higgins (47) ont également confirmé l'existence d'une corrélation étroite entre valence libre et $\Delta E_{0\pi}$ pour les hydrocarbures alternants.

Nous avons également établi la même relation pour tous les types de sommets pouvant être rencontrés dans l'étude des hydrocarbures conjugués.

Pierre Yvan (48) a étudié la forme analytique de cette relation à partir des équations de la méthode des orbitales moléculaires et montré que :

$$\Delta E_{0\pi} = \beta N_r + \alpha(q_r - 1) + Int. \qquad (23)$$

N_r étant la somme des indices de liaisons partant de l'atome r, q_r la charge de l'atome r, Int une intégrale de la forme :

$$\frac{1}{\pi_i} \oint z \left[\frac{\Delta'}{\Delta} - \frac{\Delta'_{rr}}{\Delta_{rr}} + \frac{\Delta_{rr}}{\Delta} \right] dz$$

tenant compte du réarrangement électronique au moment de la formation du complexe intermédiaire.

Dans le cas des hydrocarbures alternants $q_r = 1$ la charge n'intervient donc pas dans l'expression de $\Delta E_{0\pi}$.

P. Yvan a montré que l'intégrale dans certains cas pouvait être égale à N_r. Malgré tout la relation unissant les barrières de potentiel aux indices de valence libre reste valable si l'on remarque que $Int \neq 4\beta N_r - 3\beta$ pour les atomes de type 1, ce qui donne dans ce cas $\Delta E_{0\pi} \neq 5\beta N_r - 3\beta$ tout à fait homogène avec les résultats de M. Roux, Burkitt et coll.

La formule (23) explique la difficulté (également signalée par Burkitt et coll.) rencontrée lorsque nous avons essayé d'étendre cette relation au cas des molécules hétéroatomiques ou possédant des cycles impairs, car pour de telles molécules les charges ne sont plus unitaires.

$\Delta E_{0\pi}$ est une fonction de la valence libre et de la charge et par conséquent représentable seulement par une surface.

Si nous prenons comme constantes de définition pour les indices de valence libre les valeurs $C = 1{,}73$, $C = 1{,}53$, $C = 1{,}28$ respectivement pour les atomes de types 3, 2, 1 en méthode L. C. A. O. nous obtenons une courbe unique pour la relation $\Delta E_{0\pi}$ indice de valence libre F (49).

Pour la même relation en prenant comme constantes de définition pour l'indice de valence libre en méthode des états de spin les

valeurs 1,66 pour les atomes de type 3, 1,48 pour 2, 1,30 pour 1, nous conservons trois droites parallèles mais séparées maintenant par une valeur très peu différente de 0,7 A (50) tout à fait conforme aux résultats obtenus dans la comparaison des barrières de potentiel calculées par les deux méthodes.

Moffitt (51) avait proposé de prendre comme constantes toujours pour la méthode des états de spin les valeurs : C = 1,66, 1,33 et 1. Ces constantes rendent la relation barrière de potentiel indice de valence libre univoque ; malgré tout, nous ne retiendrons pas ces valeurs qui masquent la difficulté de l'évaluation des barrières de potentiel par la méthode des états de spin où $\Delta E_{0\pi}$ n'est défini qu'à une constante près dépendant du type de l'atome de carbone considéré.

Par suite des propriétés particulières des radicaux libres et des ions en méthode L. C. A. O. cette relation reste valable pour l'étude de réactions de substitution :

1° de radicaux libres par d'autres radicaux libres ;

2° de molécules alternantes paires par des ions positifs ou négatifs ;

3° d'ions impairs positifs par des ions négatifs ;

4° d'ions impairs négatifs par des ions positifs.

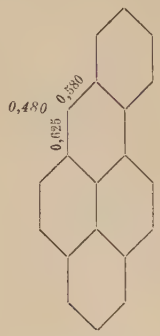
Les valeurs de $\Delta E_{0\pi}$ ne diffèrent entre ces groupes que par un nombre entier d'intégrales α, les valences libres ne sont pas perturbées.

2° Comparaison avec l'expérience.

Kooyman et Farenhorst (52) ont étudié récemment l'action du radical trichlorométhyle sur les hydrocarbures suivants : benzène, biphényle, phénanthrène, naphtalène, pyrène, stilbène, 1.2.5.6 dibenzanthracène, naphtacène, 1.2 benzanthracène.

Les auteurs pour effectuer cette étude ont utilisé la propriété de « retarder » que possèdent ces hydrocarbures vis-à-vis de la réaction de substitution du radical trichlorométhyle (produit par action du per-oxyde de benzoyle sur $CBrCl_3$) sur le styrolène. Les auteurs ont montré qu'il existe une corrélation étroite entre K_r (constante cinétique qu'ils définissent pour caractériser la vitesse de réaction du radical) et l'indice de valence libre du sommet substitué (fig. 6). Il semble donc bien établi que l'on puisse utiliser l'indice de valence libre comme une mesure de la réactivité chimique. Signalons que dans ce cas les variations du facteur $\frac{kT}{h}\frac{f_{AB}}{f_A f_B} e^{-\Delta E_{vib.}/RT}$ sont peu importantes ou tout au moins ne perturbent pas la relation étudiée. Grâce à la courbe de la fig. 6, Kooyman et Farenhorst ont estimé « expérimen-

talement » l'indice de valence libre en position 5 du 3.4 benzopyrène, figure ci-après ; la valeur de K_r les a conduits à lui attribuer la valeur 0,49.



Nous avons calculé cette grandeur à l'aide de la méthode des abaques et avons trouvé la valeur 0,48.

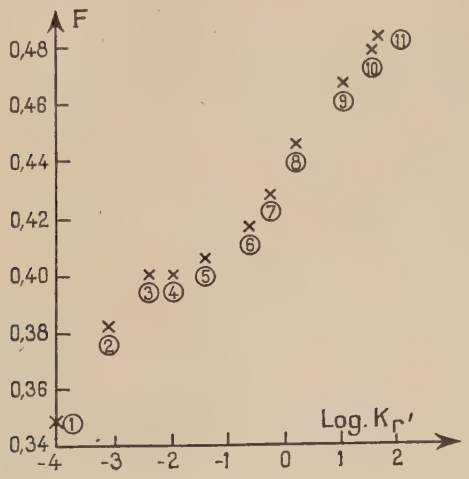


Fig. 6.

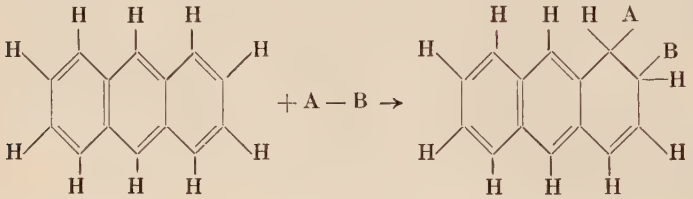
(1) Benzène (1, 2, 3, 4, 5, 6).
(2) Biphényle (2, 6, 2', 6').
(3) Phénanthrène (1, 8, 9, 10).
(4) Naphtalène (1, 4 5, 8).
(5) Chrysène (2, 8).
(6) Pyrène (3, 5, 8, 10).
(7) Silbène (1, 1').
(8) Dibenzanthracène 1.2.5.6 (9, 10).
(9) Anthracène (9, 10).
(10) Naphtacène (5, 6, 11, 12).
(11) 1.2 Benzanthracène (9).

Nous pouvons énoncer le théorème suivant :

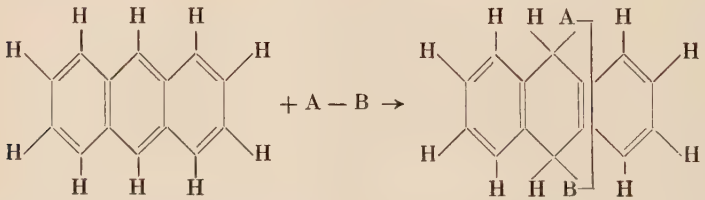
De deux atomes de même type d'un hydrocarbure alternant pair donné, celui qui réagira le plus rapidement dans une réaction simple de substitution est le porteur du plus grand indice de valence libre à condition toutefois que les termes $\frac{kT}{h}\frac{f_{AB}}{f_A f_B}e^{-\Delta E_{0\ vib.}/RT}$ *soient voisins.*

IV. — ÉTUDE DES RÉACTIONS D'ADDITION

Les réactions d'addition sont des réactions telles que si une molécule AB, A et B pouvant être mono ou polyatomiques, vient au contact d'une molécule M les produits qui en résultent sont du type des schémas suivants :



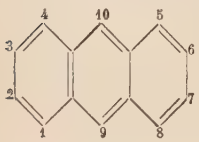
ou encore :



L'étude de ces réactions est complexe, elle dépend d'un grand nombre de facteurs, notamment des qualités propres de la molécule, de la nature du réactif, du milieu dans lequel évolue la réaction.

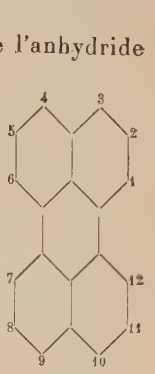
1° Nature du réactif.

Badger (53) souligne le fait que certains réactifs tels que l'ozone, l'ester diazoacétique, le tétra-oxyde d'osmium se fixent de préférence sur des atomes adjacents reliés par une liaison présentant un fort caractère de double liaison, plutôt que sur des centres plus actifs mais non adjacents. Ainsi, bien que les sommets les plus réactifs de la molécule d'anthracène soient les



sommets méso en 9 et 10 un réactif de la classe précitée (que Badger appelle réactif de double liaison) donne des dérivés d'addition en 1.2, 3.4, 5.6 ou 7,8 (54).

D'un autre côté, une autre classe de réactifs tel que l'anhydride maléique réagit de préférence sur les centres les plus actifs Dans l'anthracène la réaction a lieu en 9.10. Pourtant le pérylène qui réagit sous certaines conditions avec l'anhydride maléique, conduit à un dérivé d'addition en 1.12 alors que les centres les plus actifs sont en position 3.4, 9.10. ceci laisse penser que ce réactif n'agit que sur des sommets placés en para (55).

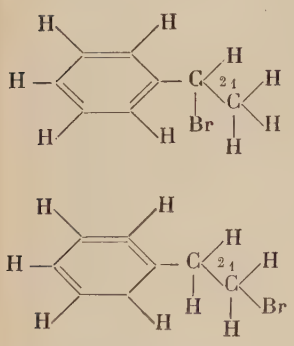


Il y a donc lieu avant de commencer une étude systématique de l'addition de connaître les propriétés du réactif utilisé.

2° Influence du milieu dans lequel évolue la réaction.

Nous ne donnerons qu'un exemple.

L'acide bromhydrique réagit avec le styrolène en conduisant au dérivé d'addition en 1.2 le carbone 1 ayant fixé de l'hydrogène et le carbone 2 l'atome de Br (56). Si on introduit dans le milieu réactionnel un peroxyde l'addition a toujours lieu sur les carbones 1 et 2 mais le brome se fixe en 1 et l'hydrogène en 2.



D'après Price cette inversion serait due à une modification totale du mécanisme de la réaction, dans le premier cas l'acide bromhydrique se décomposerait hétérolytiquement en $Br^- H^+$, tandis que dans le deuxième cas la présence de peroxyde favorise l'apparition de radicaux libres Br.

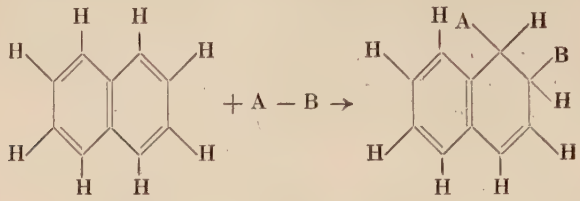
3° Etude des qualités propres de la molécule.

Nous nous proposons d'étudier l'action d'un réactif d'une classe donnée vis-à-vis d'une série de molécules conjuguées hydrocarbonées.

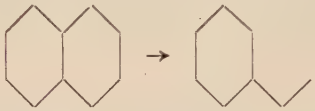
On remarque tout d'abord la grande analogie existant, du point de vue structure, entre les produits finaux d'une réaction d'addition et les complexes intermédiaires formés au cours de réaction de substitution.

Nous pouvons utiliser également ici la technique de Wheland pour calculer la différence $\delta E_{0\pi}$ (45) existant entre les produits finaux de la réaction et les produits initiaux.

Si l'on schématise la réaction du réactif A — B sur la molécule de naphtalène par l'équation chimique suivante :



qui peut être représentée également par les dessins suivants en ne tenant compte que du domaine des orbitales délocalisées :



Nous pouvons à l'aide des méthodes L. C. A. O. ou des états de spin ou leurs approximations respectives calculer la quantité $\delta E_{0\pi}$. Cette grandeur est identique à la notion de « bond localization energy » introduite parallèlement par Brown (57).

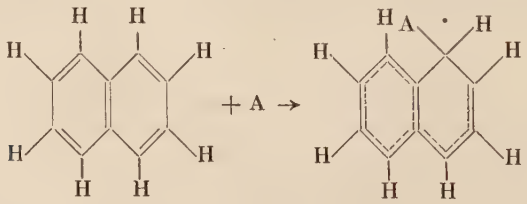
De façon à n'avoir que des relations univoques et éliminer les difficultés déjà signalées pour le calcul de $\Delta E_{0\pi}$ à l'aide de la méthode des états de spin nous n'emploierons désormais que la méthode des orbitales moléculaires ; rappelons cependant que c'est grâce à l'approximation de la méthode des états de spin que nous avons pu établir la plupart des relations citées dans ce travail, vérifiées ensuite par la méthode L. C. A. O., par nous-mêmes ou d'autres chercheurs.

Nous supposerons que le réactif se scinde en deux radicaux libres :

$$A — B \rightarrow A + B.$$

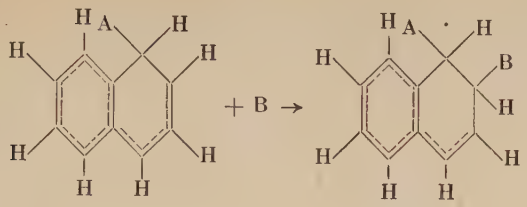
Deux processus d'addition peuvent être envisagés pour la fixation de AB sur la molécule M.

a) **Réaction en deux temps** (42). — On suppose tout d'abord que le radical A se fixe sur un atome de carbone de la molécule M et que la molécule fixe B sur un autre sommet selon les schémas suivants :



(M) (M$_1$)

et :



(M_1) (M_2)

Soit x la concentration de (M_1) au début de la réaction, on a sensiblement :

$$\frac{dx}{dt} = \mathcal{E}\mathfrak{e}^{-\Delta E_{0\pi}/RT}$$

soit :

$$x = \mathcal{E}t\mathfrak{e}^{-\Delta E_{0\pi}/RT}$$

si x ne réagit pas trop vite sur B on a de façon similaire, pour y concentration de M(2) :

$$\frac{dy}{dt} = x\mathcal{F}\mathfrak{e}^{-\Delta E'_{0\pi}/RT}.$$

D'où en remplaçant x par sa valeur :

$$\frac{dy}{dt} = \mathcal{E}\mathcal{F}\mathfrak{e}^{-\frac{\Delta E0\pi + \Delta E'_{0\pi}}{RT}}. \qquad (24)$$

On voit que dans ce processus la vitesse de formation du produit final fait intervenir les quantités $\Delta E_{0\pi}$ et $\Delta E'_{0\pi}$ comme des barrières de potentiel.

Si on représente la variation d'énergie du système (fig. 7) au cours de la réaction on a :

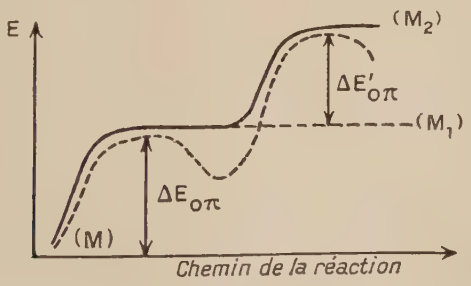


Fig. 7.

(La courbe en trait plein correspond à l'hypothèse théorique exposée ci-dessus). La courbe en trait pointillé correspond à la variation énergétique telle que la donnerait l'expérience.

Selon la technique de Wheland :

$$\delta E_{0\pi} = \Delta E_{0\pi} + \Delta E'_{0\pi}$$

peut être écrit :

$$\delta E_{0\pi} = [E_{0\pi(M_1)} - E_{0\pi(M)}] + [E_{0\pi(M_2)} - E_{0\pi(M_1)}].$$

Si :

$$E_{0\pi(M.)} \qquad E_{0\pi(M_1)} \qquad E_{0\pi(M_2)}$$

sont les énergies respectives des corps M., M_1, M_2 :

$$\delta E_{0\pi} = [E_{0\pi(M_2)} - E_{0\pi(M)}]. \qquad (25)$$

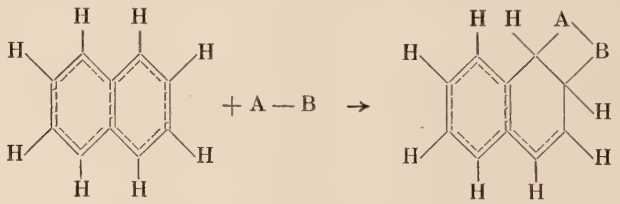
Du point de vue calcul tout se passe comme si le corps (M_1) ne se formait pas dans cette approximation d'ailleurs assez grossière.

b) **Réaction en un temps** (42). — Dans ce cas on suppose que deux atomes de la molécule M sont simultanément attaqués par A et B respectivement ; on est conduit directement au terme final de la réaction en deux temps.

Les produits finaux sont identiques du point de vue structure à ceux obtenus au cours d'un processus en deux temps et conduisent à la même valeur de $\delta E_{0\pi}$.

Nous considérerons le processus en un temps comme la limite d'un processus en deux temps, le deuxième temps de la réaction se faisant très rapidement.

Si le réactif A — B ne se dissocie pas au cours de la réaction nous pouvons imaginer le processus de fixation :



Le produit final (M_2) est d'autant plus stable que la quantité $\Delta E_{0\pi} + \Delta E'_{0\pi}$ est petite ; dans ce cas particulier le $\delta E_{0\pi}$ cinétique global coïncide avec $\delta E_{0\pi}$ d'équilibre, plus précisément dans une réaction du type étudié le corps qui tend à se former le plus rapide-

ment sera également celui qui prédominera à l'équilibre dans le cas d'une réaction réversible à condition toutefois que le facteur $\mathcal{E}\mathcal{F}$ de l'équation (24) ne perturbe pas trop le phénomène.

4° Relation entre $\delta E_{0\pi}$ et les indices des diagrammes moléculaires.

a) **Cas où le réactif se sépare homolytiquement en** A et B (42). — Nous venons de voir que le premier temps d'une réaction d'addition aboutit à un produit (M_1) de même structure qu'un complexe intermédiaire de réaction de substitution, nous pouvons donc penser que $\Delta E_{0\pi}$ est une fonction de l'indice de valence libre du sommet *a* de la molécule M. Le deuxième temps de la réaction d'addition peut être considéré comme correspondant à la formation du complexe intermédiaire lors d'une réaction de substitution du sommet *b* des corps (M_1) ; $\Delta E'_{0\pi}$ doit donc être une fonction de l'indice de valence libre de *b* pris dans le diagramme de (M_1) ; il s'ensuit que $\delta E_{0\pi}$ doit être une fonction de la somme $J_a^{(M)} + J_b^{(M_1)}$ ce qui a été vérifié.

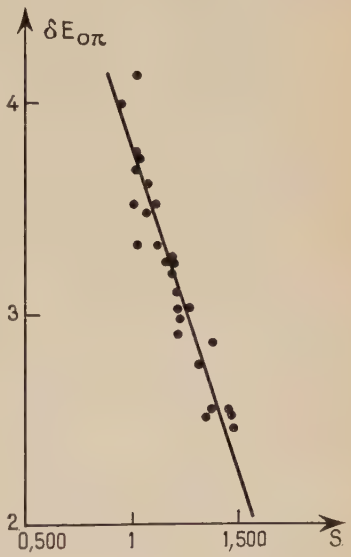


Fig. 8.

L'intérêt de cette relation est discutable car elle oblige à calculer deux diagrammes moléculaires : celui de M pour obtenir $J_b^{(M)}$ et celui de (M_1) pour obtenir $J_b^{(M_1)}$.

Il est intéressant de chercher à déduire $J_b^{(M_1)}$ de $J_{(M)}$ valeur de l'indice de valence libre du sommet *b* dans la molécule M.

En se souvenant des remarques formulées à propos de la valence libre (voir III[e] partie), nous voyons que l'on peut remplacer $J_b^{(M_1)}$ par $J_b^{(M)} + \Delta J_b$ où ΔJ_b est une fonction de la polarisabilité mutuelle π_{ab} (42).

Les polarisabilités mutuelles sont des grandeurs laborieuses à calculer et n'existent qu'en très petit nombre dans la littérature ; aussi remplace-t-on π_{ab} par l'indice de liaison I_{ab} (58) quand la réaction d'addition a lieu sur deux sommets adjacents et par une constante unique égale à 0,55 (59) dans le cas d'une réaction sur deux sommets

non adjacents. La figure 8 montre la relation existant entre $\delta E_{0\pi}$ (représenté comme toujours par un coefficient de β) et la somme :

$$S = J_a^{(M)} + J_b^{(M)} + I_{ab} \qquad \text{ou} \qquad S = J_a^{(M)} + J_b^{(M)} + 0{,}55$$

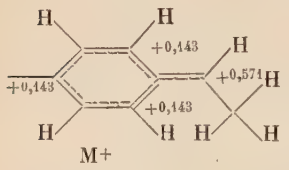
selon que l'on se trouve dans l'un ou l'autre des cas précités.

Brown (60) de son côté a montré qu'il existait une corrélation entre la somme $\pi_{aa} + 2\pi_{ab} + \pi_{bb}$ et $\delta E_{0\pi}$, ce résultat est conforme à ce qui a été exposé si l'on tient compte des relations unissant l'autopolarisabilité et la valence libre.

b) **Cas où le réactif se sépare hétérolytiquement en A^+ et B^- ou se présente sous la forme $^{\delta+}A - B^{\delta-}$.** — Nous allons voir que les résultats précédents s'appliquent également lorsque le réactif se sépare hétérolytiquement en ions A^+ et B^- où lorsque ce réactif présente des points fortement chargés $^{\delta+}A - B^{\delta-}$.

Nous avons vu qu'une molécule alternante paire hydrocarbonée ne possède que des charges unitaires. La molécule étant entourée par son nuage électronique il y a lieu de penser que le premier temps de la réaction d'addition commence par l'action de A^+ sur M. Si nous adoptons la technique de Wheland le produit intermédiaire formé est un ion positif, dérivé du radical libre de même structure, nous notons ce corps M_1^+.

Nous avons vu que de tels ions possèdent les mêmes valeurs pour k (coefficient de l'intégrale β) dans l'expression de l'énergie $E_{0\pi}$ et les mêmes indices de valences libres que les radicaux libres desquels ils dérivent. D'autre part, nous avons vu que les charges sont perturbées d'une façon très particulière, ainsi dans la réaction d'addition de ClH sur le styrolène le produit M_1^+ aura les charges ci-contre (42).



Le deuxième temps de la réaction consiste en l'addition d'un ion Cl^- sur l'ion M_1^+, il en résulte un produit final M_2 non ionisé identique à celui que donne l'addition de A et B sur M.

Le produit M_1^+ ayant les mêmes indices de valence libre et les mêmes coefficients k que M_1 la différence $k_{(M_2)} - k_{(M_1^+)}$ reste une fonction de l'indice de valence libre J'_p. En outre comme le montre la figure 9 cette différence $k_{(M_2)} - k_{(M_1^+)}$ est une fonction décroissante de la charge $q_{M_1^+}$ (59).

Ces remarques permettent de penser que le plus grand indice de valence libre et la plus grande charge désignent dans ce cas particulier le même atome de carbone.

Nous pouvons donc nous contenter de la somme $S = J_a + J_b + I_{ab}$ comme dans le cas où AB se décompose homolytiquement, d'autant plus que la valeur de $\delta E_{0\pi}$ qui ne fait intervenir que les énergies des produits initiaux et finaux est identique dans le cas de l'addition de ces deux types de réactifs.

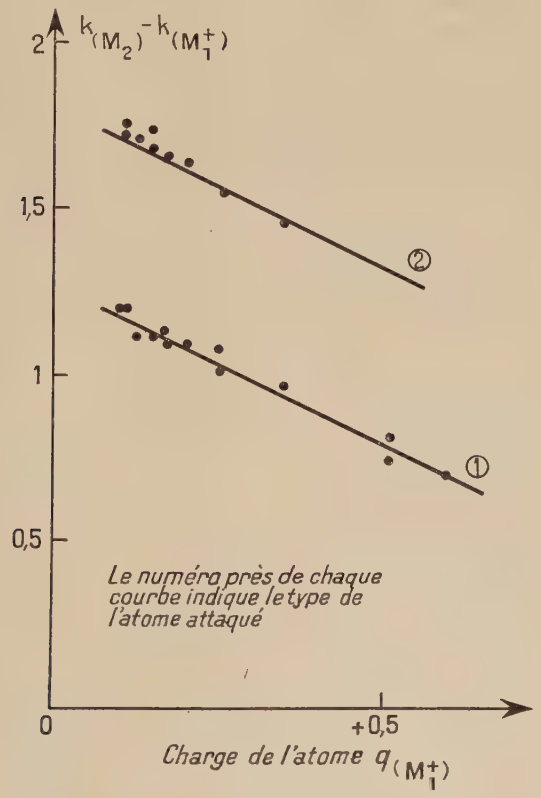


Fig. 9.

Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant :

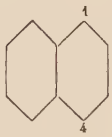
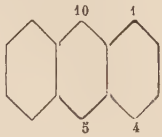
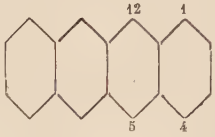
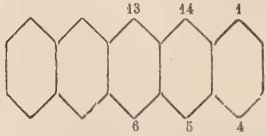
Si un réactif R peut réagir par addition sur une série de molécules hydrocarbonées alternantes paires, la molécule qui réagira le plus vite sera celle possédant la plus grande somme S *égale à* $J_a + J_b + I_{ab}$ *si la réaction a lieu sur deux sommets adjacents, ou* S *égale à* $J_a + J_b + 0{,}55$ *si la réaction a lieu sur des sommets non adjacents, à condition toutefois que les termes entropiques ne perturbent pas le phénomène.*

5° Comparaison avec l'expérience.

a) **Addition sur des sommets para.** — Divers auteurs ont étudié l'action de l'anhydride maléique sur les polyacènes.

Le tableau VII suivant donne les valeurs de S et $\delta E_{0\pi}$ correspondant à des additions de ce type.

Tableau VII

Désignation des molécules étudiées	Position	S	$\delta E_{0\pi}$
Benzène :	1 : 4	0,942	4
Naphtalène : 	1 : 4	1,050	3,68
Anthracène : 	1 : 4	1,064	3,63
	5 : 10	1,186	3,31
Naphtacène : 	1 : 4	1,068	3,62
	5 : 12	1,206	3,25
Pentacène : 	1 : 4	1,068	3,61
	5 : 14	1,208	3,23
	6 : 13	1,226	3,18

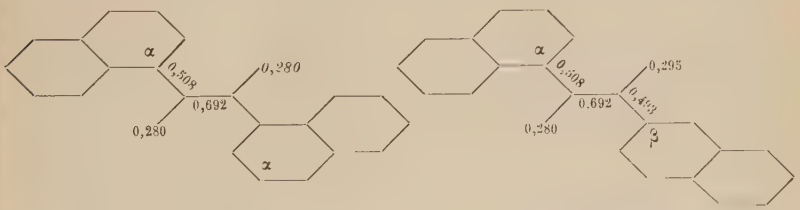
La considération de S comme celle de $\delta E_{0\pi}$ explique les principaux faits expérimentaux observés.

Nous voyons d'abord que pour un même hydrocarbure c'est en

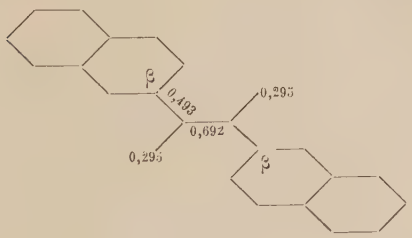
« meso » que l'on trouve les plus grands S. C'est généralement là que se fait la réaction de Diels Alder (anthracène, naphtacène, pentacène). On observe de plus une augmentation de S avec l'annélation, ce qui cadre bien avec le fait que ni le benzène, ni le naphtalène (61) ne réagissent avec l'anhydride maléique tandis que l'anthracène (62) réagit lentement et que l'on observe une facilité croissante de réaction lorsqu'on s'élève dans la série (63). Il semble qu'il faille que la somme S dépasse la valeur 1,050 pour qu'une réaction soit dans ce cas décelable.

Cette supposition semble confirmée par le fait que les composés angulaires tels que le phénanthrène (64), le chrysène (65), le 3,4-benzophénanthrène et le pyrène (66) qui possèdent pour S les valeurs 1,040, 1,040, 1,041, 1,039 ne peuvent réagir aisément par diène synthèse.

b) **Addition sur une double liaison.** — L'application de l'approximation de la méthode des états de spin aux trois dinaphtyléthylènes (67) conduit aux valeurs de S suivantes :



S = 1,252 S = 1,267



S = 1,282

Nous voyons que S augmente quand on passe du corps αα au corps αβ et enfin au corps ββ.

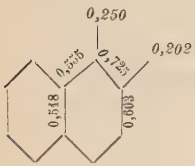
Badger (68) a observé effectivement une augmentation de la vitesse de fixation sur cette liaison du tétraoxyde d'osmium quand on passe du dérivé αα au dérivé αβ et au dérivé ββ.

Coulson (69) a montré à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires que l'indice de liaison de cette liaison croît également dans le

même ordre, ceci laisse penser que S croît plus rapidement que ne le laisse supposer la simple approximation de la méthode des états de spin.

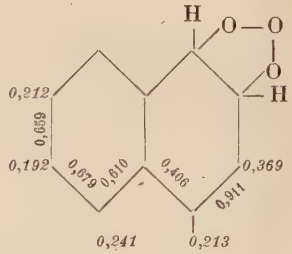
c) **Etude de l'action de l'ozone sur divers composés hydrocarbonés.** — L'action de l'ozone sur la molécule de naphtalène conduit à l'obtention d'une diozonide ou d'une pentaozonide (70).

On ne peut isoler de monozonide bien que probablement elle se forme intermédiairement. Ceci peut être expliqué de la façon suivante :



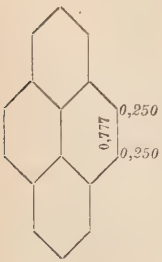
Dans le naphtalène la plus grande somme S est portée par la liaison αβ et est égale à 1,177. Le diagramme de la monozonide serait assez voisin de celui du styrolène qui possède le même système conjugué.

Nous voyons apparaître sur le noyau porteur de la première molécule d'ozone une liaison encore plus apte à l'addition que la liaison αβ du naphtalène pour laquelle S = 1,493, si nous sommes dans des conditions expérimentales où l'ozone réagit sur la liaison αβ du naphtalène, il réagira *a fortiori* sur la monozonide en la transformant immédiatement en diozonide. On comprend donc pourquoi la monozonide n'est pas isolable.



Au contraire, une fois la diozonide formée le diagramme de la partie conjuguée de cette molécule est certainement peu différent de celui du benzène pour lequel S = 1,059, les liaisons de ce dernier sont donc moins aptes à réagir par addition que la liaison αβ du naphtalène.

Par un raisonnement analogue on explique pourquoi si l'on insiste on doit obtenir immédiatement la pentaozonide sans autres intermédiaires décelables. En effet, l'action de l'ozone sur la diozonide conduit à un diagramme équivalent à celui du butadiène S = 1,469 et enfin de l'éthylène S = 1,560 supérieurs à la valeur de S pour une liaison benzénique.



L'action de l'ozone sur le pyrène conduit à l'obtention de deux ozonides (71) en parfait accord avec la théorie.

La liaison 1.2 possède la plus grande valeur de S, le système π de la monozonide correspond à peu près avec celui du phénanthrène qui ne possède pas de liaison plus apte à l'addition que le pyrène. On comprend donc pourquoi ce monodérivé est isolable.

V. — ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE A L'AIDE DE LA MÉTHODE DES INTERACTIONS DE CONFIGURATIONS

L'étude de la fonction π par la méthode des orbitales moléculaires et la méthode des états de spins (telle qu'elle a été développée par Vroelant et Daudel) présente des insuffisances ; il est nécessaire de tester les résultats obtenus à l'aide d'une approximation supérieure : la méthode des interactions de configurations.

1° Insuffisance des méthodes usuelles.

La méthode des orbitales moléculaires conserve pour chaque électron dans son expression finale une fonction d'onde particulière ; elle tient donc assez mal compte des interactions entre électrons ; de plus la fonction moléculaire n'est pas antisymétrique et par conséquent n'obéit pas au principe de Pauli.

La méthode des orbitales moléculaires ajoute à ces insuffisances le fait qu'elle revient à introduire d'une façon trop importante les formules ioniques.

Dans le cas où deux électrons évoluent dans le champ de deux noyaux la résolution du système séculaire conduit aux deux orbitales suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1 &= N_1[\psi_A + \psi_B] \\ \varphi_2 &= N_2[\psi_A - \psi_B] \end{aligned}\right\} \qquad (26)$$

La fonction décrivant le système dans son état fondamental est donnée par :

$$\Phi_\pi \# \varphi_1(1)\varphi_1(2) \qquad (27)$$

$$\Phi_\pi \# N_1N_2[\psi_A(1) + \psi_B(1)][\psi_A(2) + \psi_B(2)] \qquad (28)$$

$$\Phi_\pi \# N_1N_2[\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)] \qquad (29)$$

Dans cette expression nous voyons apparaître avec des poids égaux les formes ioniques $\psi_A(1)\psi_A(2)$, $\psi_B(1)\psi_B(2)$ et la forme covalente $\psi_A(1)\psi_B(2)$, $\psi_A(2)\psi_B(1)$ si A et B sont identiques.

Or les calculs effectués dans le cas de la molécule d'hydrogène ont montré qu'il faut attribuer un poids plus faible aux formules ioniques que ne le laisse supposer l'expression (29). De son côté la méthode des états de spin ne tient aucun compte des formules ioniques.

Les deux méthodes font apparaître les grandeurs physiques qu'elles permettent de calculer en fonction des intégrales α, β et ϱ, A. On ne calcule généralement pas ces intégrales on les évalue empiriquement à partir des résultats expérimentaux ce qui laisse un certain arbitraire et explique la diversité des valeurs (attribuées à ces intégrales) que l'on trouve dans la littérature selon les auteurs et les grandeurs à calculer.

2° Méthode des interactions de configurations.

La méthode des interactions de configurations permet de remédier à ces divers inconvénients (72), elle présente en outre l'avantage d'exprimer directement les grandeurs physiques qu'elle permet d'atteindre en fonction des constantes universelles sans aucun empirisme.

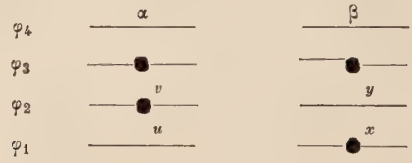
Cette méthode sera développée par la suite à partir de la méthode L. C. A. O., nous pourrions aussi bien l'introduire à partir des méthodes de la mésomérie ou des états de spin.

a) **Définition d'une configuration.** — En méthode L. C. A. O un état p est caractérisé par la série de niveaux φ_i occupés dans cet état. Nous pouvons placer sur chaque orbitale un électron de spin $+ 1/2$ correspondant à $\varphi_{i\alpha}$ et un électron de spin $- 1/2$ correspondant à la fonction $\varphi_{i\beta}$ en raison de la dégénérescence due au spin.

Comme le suggère Mulliken (73) nous conviendrons d'utiliser le mot spin orbitale pour désigner une orbitale moléculaire compte tenu du spin.

Si nous utilisons un trait pour représenter chaque niveau et un point sur ce trait pour signifier la présence d'un électron sur ce niveau, l'état p d'une molécule peut être représenté figurativement comme sur le dessin ci-dessous.

Si l'on sépare en deux colonnes distinctes les spins α et les spins β :



Pour noter une telle configuration on fait figurer dans une parenthèse et dans l'ordre naturel les indices des spins orbitales α et dans une autre ceux des spins orbitales ; β remplies.

Ainsi pour la configuration correspondant à la figure ci-dessus nous

adopterons la notation (23) (13) ce qui correspond ainsi à une molécule dans un état p représentable par la fonction d'onde.

$$\varphi_2\alpha(u)\varphi_3\alpha(v)\varphi_1\beta(x)\varphi_3\beta(y). \tag{30}$$

Il est évident qu'une telle fonction n'obéit pas au principe de Pauli, pour remédier à cet inconvénient nous représenterons l'état p par la fonction $|\Phi_p|$ antisymétrisée construite sur ce produit :

$$|\Phi_p| = \begin{vmatrix} \varphi_2\alpha(u) & \varphi_2\alpha(v) & \varphi_2\alpha(x) & \varphi_2\alpha(y) \\ \varphi_3\alpha(u) & \varphi_3\alpha(v) & \varphi_3\alpha(x) & \varphi_3\alpha(y) \\ \varphi_1\beta(u) & \varphi_1\beta(v) & \varphi_1\beta(x) & \varphi_1\beta(y) \\ \varphi_3\beta(u) & \varphi_3\beta(v) & \varphi_3\beta(x) & \varphi_3\beta(y) \end{vmatrix} \tag{31}$$

et nous donnons le nom de configuration à une telle fonction.

b) **Interaction de configuration proprement dite.** — Nous conviendrons dans une nouvelle approximation que la molécule dans un état P est mieux représentée par la fonction :

$$\Psi^P = \sum_p s_{pP} |\Phi_p| . \tag{32}$$

Combinaison linéaire de toutes les configurations que l'on peut construire en disposant les électrons sur les spins orbitales L. C. A. O. de toutes les façons possibles.

L'évaluation de Ψ_P et des principales grandeurs physiques caractérisant l'état P de la molécule se ramène au calcul des s_{pP} c'est-à-dire à la résolution d'un système séculaire de la forme :

$$\sum_p [s_{pP}E_P\delta_{pq} - s_{pP}\int |\Phi_q| H |\Phi_p| d\tau = 0 \tag{33}$$

où δ est le symbole de Kronecker.

Pour tenir compte des interactions entre électrons on réintroduit dans l'opérateur hamiltonien H les termes de la forme $\frac{e^2}{r_{uv}}$. Cet opérateur est de la forme :

$$H = T_1 + T_2 \ldots h_a(1) + h_a(2) \ldots h_b(1) + h^b(2) \ldots \sum_{u>v} \frac{e^2}{r_{uv}} \tag{34}$$

où T_1T_2 ... représentent les énergies cinétiques des n électrons.

$h_a(1)h_a(2) \ldots h_b(1) \ldots$ représentent l'interaction de ces électrons avec les cœurs *abcd* groupant chaque noyau avec un certain nombre d'électrons que pour simplifier on extrait du problème (les électrons les plus internes par exemple dans une étude de liaison chimique).

Remarque. — On peut aisément démontrer que si l'on introduit en méthode des états de spin, les états ioniques d'une part et d'autre

part les interactions de configuration en méthode L. C. A. O. on est conduit à la même fonction d'onde.

c) **Règles permettant de calculer les éléments des matrices.** — Un élément de matrice tel que $\int \mid \Phi_p \mid \mathrm{H} \mid \Phi_q \mid d\tau$ fait intervenir un certain nombre d'intégrales monoélectroniques de la forme :

$$\varepsilon_i = (ii) = \int \varphi_i(u) h \varphi_i(u) d\tau_u \tag{35}$$

$$\varepsilon_{ij} = (ij) = \int \varphi_i(u) h \varphi_j(u) d\tau_u \tag{36}$$

où :

$$h = [\mathrm{T}(u) + \sum_l h_l(u)]$$

et de termes biélectroniques :

$$\gamma_{ij} = (ii, jj) = \int\int \varphi_i(u)\varphi_j(v) \frac{e^2}{r_{uv}} \varphi_i(u)\varphi_j(v) d\tau_u d\tau_v \tag{37}$$

$$\delta_{ij} = (ij, ij) = \int\int \varphi_i(u)\varphi_j(v) \frac{e^2}{r_{uv}} \varphi_j(u)\varphi_i(v) d\tau_u d\tau_v \tag{38}$$

$$\zeta_{ij}^{kl} = (ij, kl) = \int\int \varphi_i(u)\varphi_k(v) \frac{e^2}{r_{uv}} \varphi_j(u)\varphi_l(u) d\tau_u d\tau_v \tag{39}$$

Nous voudrions donner quelques règles pratiques permettant de connaître le nombre et la nature des ε_{ij} et ζ_{ij}^{kl} apparaissant dans des éléments tels que :

$$\int \mid \Phi_\mathrm{P} \mid \mathrm{H} \mid \Phi_q \mid d\tau.$$

Nous conviendrons de représenter par $\varphi_{\bar{i}}$ l'une des spin orbitales $\varphi_i\alpha$ ou $\varphi_i\beta$.

α) **Calcul des termes diagonaux** H*pp* (74).

1° Chaque spin orbitale $\varphi_{\bar{i}}$ occupée introduit une intégrale ii.

2° Chaque couple de spins orbitales occupées introduit soit un terme (ii, ii) soit un terme (ii, jj) selon qu'elles correspondent ou non au même niveau.

3° Chaque couple de spins orbitales présentant le même spin introduit un terme $(-(ij, ij))$.

β) **Calcul des éléments non diagonaux** H*pq* (74).

1° Les deux configurations diffèrent par plus de deux spins orbitales ; en raison de l'orthogonalité des φ_i H*pp* est nul.

2° Les deux configurations diffèrent par deux spins orbitales $\bar{i}, \bar{j}$ pour p et $\bar{k}, \bar{l}$ pour q on aura :

$$H_{pq} = (-1)^n(\bar{i}\bar{k}, \bar{j}\bar{l}) - \tau(-1)^n(\bar{i}\bar{l}, \bar{j}\bar{k}) \qquad (40)$$

τ est égal à zéro si les deux spins orbitales $\varphi\bar{i}$ et $\varphi\bar{j}$ sont de spin différent, à un dans le cas contraire.

On a donné le signe positif aux permutations qui dans chaque parenthèse classent les variables dans l'ordre des niveaux, la première des parenthèses contenant les premières variables. On suppose également que dans la notation des configurations p et q on rencontre i avant j et k avant l lorsque ces indices sont différents.

n est la partie de la permutation transformant la notation de la configuration q en une notation où les spins orbitales occupent le même rang que dans la configuration p écrite en notation normale. k devant toujours se rencontrer avant l si $k \neq 1$.

3° Les configurations diffèrent par une spin orbitale soit $\bar{i}$ pour p et $\bar{k}$ pour q on a :

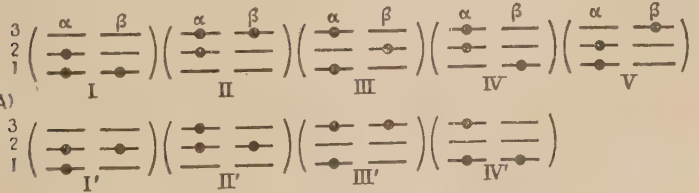
$$H_{pq} = (-1)^n \left\{ (\bar{i}\bar{k}) + \sum_{\bar{r}\neq\bar{i},\bar{k}} (\bar{i}\bar{k}, \bar{r}\bar{r}) - \sum_{\bar{s}\neq\bar{i},\bar{k}} (\bar{i}\bar{s}, \bar{k}\bar{s}) \right. \qquad (41)$$

où r est l'indice d'une spin orbitale occupée quelconque et s est l'indice d'une spin orbitale occupée de même spin que i.

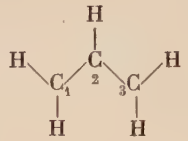
3° Exemple de calcul par la méthode des interactions de configurations : le radical allyle (75).

Parr et Crawford, Coulson, Miss Jacobs, Craig (72) ont appliqué la méthode des interactions de configurations à l'étude des molécules conjuguées éthylène, butadiène, benzène, naphtalène. Nous l'avons appliquée dans le domaine des radicaux libres et des ions positifs. A titre d'exemple nous développons ici le calcul effectué sur le radical libre allyle.

Le radical libre allyle contient trois électrons π et par conséquent correspond (pour une projection totale du spin égale à α) aux neuf configurations suivantes.



Nous avons considéré ce radical comme plan, les liaisons C — C faisant entre elles des angles de 120°. En tenant compte des indices de liaison calculés par Coulson (76) au moyen de la méthode L. C. A. O. et de la relation reliant ces indices aux distances interatomiques (77) nous avons évalué la distance C — C comme égale à 1,39 Å.



En adoptant un Z effectif de 3,18 (78) pour les électrons L on trouve que les intégrales de recouvrement sont égales à :

$$S_{12} = 0{,}26 \qquad S_{13} = 0{,}04$$

La résolution du système L. C. A. O. nous a conduit à adopter les orbitales moléculaires suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1 &= 0{,}4357\psi_a + 0{,}5836\psi_b + 0{,}4357\psi_c \text{ énergie} = -1{,}4934\beta\ (^1) \\ \varphi_2 &= 0{,}7217\psi_a \qquad\qquad - 0{,}7217\psi_c \quad - \quad +0{,}1540\beta \\ \varphi_3 &= 0{,}6022\psi_a - 0{,}8994\psi_b + 0{,}6022\psi_c \quad - \quad +1{,}3394\beta \end{aligned}\right\} \qquad (42)$$

On voit que φ_1 et φ_3 sont symétriques par rapport à l'axe binaire de la molécule alors que φ_2 est antisymétrique.

Les configurations I, II, III, IV et V sont donc antisymétriques tandis que I′, II′, III′ et IV′ sont symétriques vis-à-vis du même axe. L'étude de ces deux groupes de configurations peut être envisagée d'une manière séparée.

Les règles énoncées précédemment conduisent aux éléments de matrices suivants (tableaux VIII et VIII *bis*).

Tableau VIII

$$\begin{aligned}
&\text{I, I} = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \gamma_{11} + 2\gamma_{12} - \delta_{12} \\
&\text{II, II} = \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + \gamma_{33} + 2\gamma_{23} - \delta_{23} \\
&\text{III, III} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{23} - \delta_{13} \\
&\text{IV, IV} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{23} - \delta_{23} \\
&\text{V, V} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{23} - \delta_{12} \\
&\text{I, II} = -\delta_{13} \\
&\text{I, III} = \zeta^{12}_{23} \\
&\text{I, IV} = -\varepsilon_{13} - \zeta^{13}_{11} - \zeta^{22}_{13} + \zeta^{23}_{12} \\
&\text{I, V} = \varepsilon_{13} + \zeta^{13}_{11} + \zeta^{22}_{13}
\end{aligned}$$

(1) En adoptant les notations de Mulliken.

Tableau VIII *bis*

II, III $= \zeta_{12}^{23}$	II, IV $= \varepsilon_{13} + \zeta_{22}^{13} + \zeta_{13}^{33}$
II, V $= -\varepsilon_{13} - \zeta_{22}^{13} - \zeta_{13}^{33} + \zeta_{12}^{23}$	III, IV $= \delta_{12}$
III, V $= \delta_{23}$	IV, V $= -\delta_{13}$
I′, I′ $= \varepsilon_1 + 2\varepsilon_3 + \gamma_{23} + 2\gamma_{12} - \delta_{12}$	II′, II′ $= 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \gamma_{23} + 2\gamma_{23} - \delta_{23}$
III′ III′ $= \varepsilon_1 + 2\varepsilon_3 + \gamma_{33} + 2\gamma_{13} - \delta_{13}$	IV′, IV′ $= 2\varepsilon_4 + \varepsilon_3 + \gamma_{11} + 2\gamma_{13} - \delta_{13}$
I′ II′ $= -\varepsilon_{13} - \zeta_{13}^{22} + \zeta_{12}^{23}$	I′, III′ $= \delta_{23}$
I′, IV′ $= \zeta_{23}^{12}$	II′, III′ $= \zeta_{12}^{23}$
II′, IV′ $= \delta_{12}$	III′, IV′ $= \varepsilon_{13} + \zeta_{13}^{11} + \zeta_{13}^{33}$

En utilisant les tables de Parr et Crawford (78) concernant les intégrales atomiques nous avons évalué les intégrales moléculaires et obtenu les valeurs suivantes :

Tableau IX

	Sans tenir compte des intégrales à trois centres	En tenant compte des intégrales à trois centres
ε_1	$W_{2p} - 18{,}0855$	$W_{2p} - 20{,}3219$
ε_2	$W_{2p} - 15{,}1686$	$W_{2p} - 14{,}9214$
ε_3	$W_{2p} - 16{,}3013$	$W_{2p} - 12{,}7865$
ε_{13}	$+ 2{,}4049$	$+ 2{,}1313$
γ_{11}	$10{,}1079$	$11{,}4175$
γ_{22}	$11{,}4663$	$11{,}4663$
γ_{33}	$13{,}4338$	$12{,}2820$
γ_{12}	$9{,}4153$	$10{,}0602$
γ_{23}	$12{,}1547$	$9{,}9236$
γ_{13}	$12{,}0839$	$11{,}5519$
δ_{12}	$4{,}3206$	$3{,}0996$
δ_{23}	$1{,}3183$	$2{,}8474$
δ_{13}	$3{,}1634$	$2{,}7795$
ζ_{13}^{22}	$1{,}0893$	$1{,}3155$
ζ_{11}^{13}	$1{,}8821$	$1{,}3837$
ζ_{13}^{33}	$- 0{,}5419$	$- 1{,}7360$
ζ_{12}^{23}	$+ 2{,}4190$	$+ 2{,}8637$

(W_{2p} représente l'énergie d'un électron π dans un atome de carbone neutre).

Parr et Crawford n'ont pas donné dans leur table les valeurs des intégrales à trois centres, nous les avons évaluées ici à l'aide d'une approximation due à Sklar (79), elle consiste à remplacer une intégrale du type (ab, bc) par $S_{ab}S_{bc}$ (ee, ff), e et f étant les milieux des segments ab et bc ; $S_{ab}S_{bc}$ les intégrales de recouvrement.

Les tableaux X et XI donnent les résultats des résolutions des systèmes séculaires ; ils montrent que si l'effet des intégrales à trois centres

semble négligeable sur l'état fondamental il devient plus important dans les états plus excités et peut produire des inversions.

Tableau X

Sans intégrales à 3 centres	
^2B	$3W_{2p}$ — 29,01 ev
^2A	— 26,87
^4B	— 25,30
^2A	— 20,44
^2B	— 18,47
^2A	— 16,74
^2B	— 15,94
^2A	— 10,59
^2B	— 8,84

Tableau XI

Avec intégrales à 3 centres	
^2B	$3W_{2p}$ — 28,99 ev
^2A	— 26,54
^4B	— 25,22
^2A	— 19,12
^2B	— 16,83
^2B	— 16,34
^2A	— 14,62
^2A	— 10,53
^2B	— 9,33

La notation A est mise pour symétrique par rapport à l'axe binaire et la notation B pour antisymétrique; le chiffre en haut et à gauche indique la multiplicité de l'état.

L'état ^4B correspond à l'état quadruplet représentable également par la configuration (1, 2, 3).

Si nous tenons compte de la répulsion entre les cœurs $\frac{e^2}{d}$ nous avons finalement pour énergie des électrons π dans l'état fondamental :

$$E_1 = 3W_{2p} - 2{,}47 \text{ ev.} \qquad (43)$$

Nous donnons dans le tableau XII les valeurs des coefficients $s_{p\mu}$ relatifs pour chaque état P à chaque configuration p.

Tableau XII

		I	II	III	IV	V
Etat fondamental	Sans intégrales à 3 centres . .	0,9304	0,2145	— 0,2378	— 0,0773	— 0,1606
	Avec intégrales à 3 centres . .	0,9249	0,2049	— 0,2558	— 0,0812	— 0,1746
		I′	II′	III′	IV′	
Premier état excité	Sans intégrales à 3 centres . .	0,7256	0,3318	— 0,1667	— 0,5793	
	Avec intégrales à 3 centres . .	0,6507	0,3192	— 0,2563	— 0,6395	

Daudel, Laforgue, Vroelant (80) ont proposé une définition de la charge dans le cadre de la méthode des interactions de configurations.

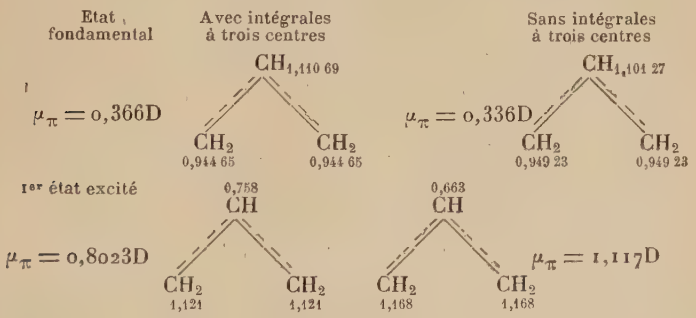
$$q_{lP} = \sum_{\substack{pq \\ p \neq q}} [s^2_{pP} q_{lp} + s_{pP} m_{lpq}] \tag{44}$$

où :

$$q_{lp} = \sum_{i} [(c_{ilp})^2 + \sum_{j \neq l} c_{ijp} c_{ilp} S_{jl}] \tag{45}$$

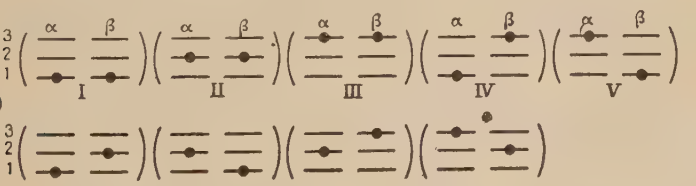
$$m_{lpq} = [c_{lp} c_{lq} + \sum_{j \neq l} c_{jpl} c_q S_{jl}] \tag{46}$$

A l'aide de cette définition et des tableaux de coefficients nous avons calculé les charges et les moments polaires des deux premiers états.



4° Autres résultats.

a) **Etude de l'ion positif de l'allyle** $(CH_2 \ldots CH \ldots CH_2)^+$. — Nous avons considéré que cet ion avait la même structure que le radical allyle, nous avons les configurations suivantes :



En tenant compte des intégrales à trois centres nous avons les niveaux énergétiques suivants (tableau XIII) :

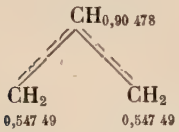
Tableau XIII

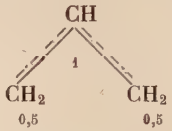
1B.	$2W_{2p}$ — 30,2870
3A.	— 28,2375
1A.	— 25,7617
3B.	— 24,3355
1B.	— 22,7738
3A.	— 20,6583
1B.	— 16,2724
1A.	— 11,2581
1B.	— 10,3370

Compte tenu de la répulsion entre les cœurs l'énergie des électrons π dans l'état fondamental se note :

$$E_1^+ = 2W_{2p} - 3{,}76 \text{ ev.}$$

Nous avons également calculé la répartition des charges.





Rappelons qu'en méthode L. C. A. O. classique on obtient le diagramme correspondant à la figure 22 de droite.

b) **La molécule d'éthylène** (75). — Parr et Crawford (81) ont étudié cette molécule à l'aide de la méthode des interactions de configurations. Mais ils n'ont pas donné l'énergie fondamentale des électrons π, nous avons repris leur calcul en vue d'obtenir cette grandeur.

La résolution du système séculaire conduit à la valeur :

$$E_1 = 2W_{2p} - 13{,}060 \text{ ev.} \qquad (47)$$

En tenant compte de la répulsion entre les cœurs C^+ :

$$E_1 = 2W_{2p} - 2{,}47 \text{ ev.} \qquad (48)$$

c) **Etude de l'ion positif de l'éthylène** $(C_2H_4)^+$ (75). — Les configurations I et II n'ont pas la même symétrie :

I $\overline{\quad\times\quad}$ II $\times$

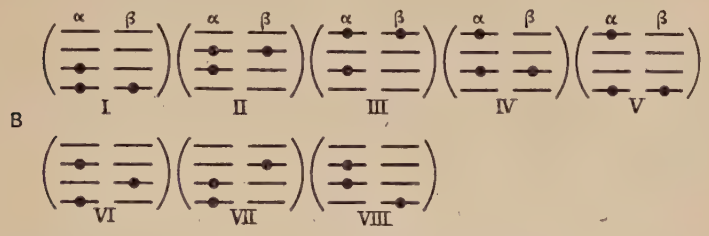
L'énergie fondamentale correspond à la configuration I, soit :

$$E_1^+ = \varepsilon_1 = W_{2p} - 12{,}44 \text{ ev.} \qquad (49)$$

Si on tient compte de la répulsion entre les cœurs :

$$E_1^+ = W_{2p} - 1{,}85 \text{ ev.} \qquad (50)$$

d) **Etude de l'ion positif dérivé du butadiène** (75). — Nous avons étudié les configurations suivantes :



Coulson et Miss Jacobs (82) ayant calculé dans les mêmes conditions la molécule de butadiène, à l'aide de la table d'intégrales moléculaires qu'ils nous ont aimablement communiquée et complétée par nos soins pour les valeurs des intégrales propres au cas particulier de l'ion, nous avons pu résoudre le système séculaire et trouver pour l'énergie fondamentale en tenant compte de la répulsion entre les cœurs la valeur :

$$E_1^+ = 3W_{2p} - 3{,}72 \text{ ev.} \qquad (51$$

5° Sur les potentiels d'ionisation de l'éthylène, allyle, butadiène.

Il est nécessaire de tester la validité de cette méthode en comparant les valeurs de certaines grandeurs de physique qu'elle permet de calculer avec celles de l'expérience ; pour ce faire nous avons calculé les énergies de première ionisation des molécules d'éthylène, allyle, butadiène.

L'énergie de première ionisation s'écrit (tableau XIV) :

Tableau XIV

$E_1^+ - E_1 = -W_{2p} + 0{,}62$ ev	dans le cas de l'éthylène.
$E_1^+ - E_1 = -W_{2p} - 1{,}29$ ev	dans le cas de l'allyle.
$E_1^+ - E_1 = -W_{2p} - 0{,}95$ ev	dans le cas du butadiène en tenant compte de la valeur $E_1 = 4W_{2p} - 2{,}77$ ev (valeur de Coulson et Miss Jacobs (82) diminuée de la répulsion entre les cœurs).

Pour comparer avec l'expérience il est nécessaire d'évaluer W_{2p}. Si on le fait empiriquement a partir de la valeur expérimentale de la

première énergie d'ionisation de l'éthylène, soit 10,45 (83) ev on trouve :

$$-W_{2p} = 10{,}45 - 0{,}62 = 9{,}83 \text{ ev.} \tag{52}$$

Ce qui donne pour l'allyle une énergie d'ionisation de 8,54 ev alors que la valeur expérimentale (84) est de 9,05 ev et pour le butadiène 8,88 ev au lieu de 9,02 ev (85). L'accord entre théorie et expérience apparaît ici excellent. Tenant à avoir une méthode ne contenant aucun empirisme, nous avons évalué W_{2p} théoriquement.

L'énergie W_{2p} peut s'écrire :

$$W_{2p} = \int \psi_a(1)[T_{(1)} + h_a(1)]\psi_a(1)d\tau_1. \tag{53}$$

Dans cette expression on remplace les $h_a(1)$ par $-H_a(1)$ opérateur représentant l'interaction totale (a) mais on doit soustraire de celle-ci l'opérateur :

$$\sum_j \int \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_a^2(j)d\tau \tag{54}$$

correspondant aux électrons j qui figurent dans les n électrons du problème et ont été fournis par l'atome A. On a donc sensiblement :

$$h_a(1) \# H_a(1) - \sum_j \int \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_a^2(j)d\tau. \tag{55}$$

Le terme en $\sum_j$ représentant la répulsion excédentaire que l'on introduit en remplaçant le cœur par l'atome. L'intérêt de cette transformation tient dans le fait que $H_a(1)$ représente alors un champ à symétrie sphérique. On a donc :

$$W_{2p} = aTa + aHa - (aaaa). \tag{56}$$

Les deux dernières intégrales figurent dans les tables de Parr et Crawford avec les notations :

$$(Abb)_{\rho=0} = aHa. \tag{57}$$

$$(aabb)_{\rho=0} = aaaa. \tag{58}$$

Etant donnée la forme simple hydrogénoïde adoptée pour ψ_a on trouve :

$$\int aTad\tau = -\frac{Z_{eff}^2 E_H}{4} \tag{59}$$

E_H étant l'énergie de l'électron de l'hydrogène soit 13,602 ev. On tire :

$$(aTa) = 34{,}3872 \text{ ev} \tag{60}$$

et finalement :

$$W_{2p} = 34{,}3872 - 25{,}3427 - 16{,}9298 = -7{,}8853 \text{ ev.} \tag{61}$$

Nous trouvons une valeur plus faible en valeur absolue que la valeur empirique. Ce résultat ne semble pas étonnant si l'on considère que Parr et Crawford ont adopté pour les électrons K une transparence nulle dans le calcul des intégrales du type (A, bb).

6° Remarque sur les énergies des électrons π dans l'état fondamental.

La figure 10 montre que pour les molécules et les radicaux libres d'une part et pour les ions d'autre part il existe une relation quasi linéaire entre les énergies des électrons π et le nombre des atomes de carbone étudiés.

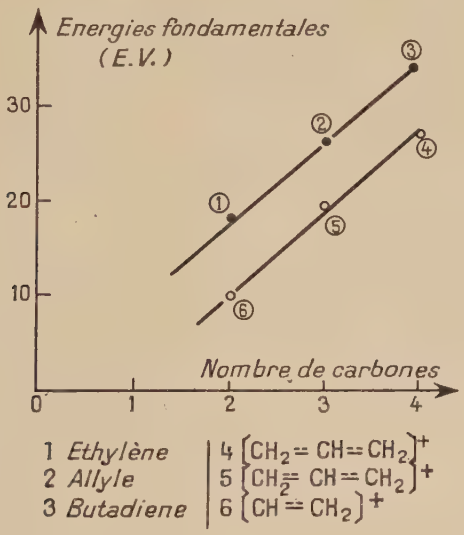


Fig. 10.

La courbe relative à l'énergie des ions possédant une pente plus forte que celle relative aux molécules explique la diminution du potentiel d'ionisation à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente.

7° Remarque sur les barrières de potentiel (86).

A l'aide des énergies calculées on peut évaluer en suivant toujours la technique de Wheland (12) la contribution $\Delta E_{0\pi}$ des électrons π aux barrières de potentiel des réactions de substitution bimoléculaires

ayant lieu sur les carbones extrêmes de l'éthylène, du butadiène, de l'allyle.

Le tableau XV résume les valeurs trouvées.

Dans la première colonne nous donnons les valeurs de $\Delta E_{0\pi}$ dans le cas d'une attaque par réactif radicalaire.

Dans la seconde colonne nous donnons les valeurs de $\Delta E_{0\pi}$ dans le cas d'une attaque par réactif électrophile.

Nous avons également donné par comparaison les valeurs correspondantes calculées par la méthode de L. C. A. O.

TABLEAU XV

Substances attaquées	Cas radicalaire		Cas électrophile	
	Interaction de configuration	L. C. A. O.	Interaction de configuration	L. C. A. O.
Ethylène .	$-W_{2p} + 2{,}47$ ev	$-\alpha - 2\beta$	$-2W_{2p} + 2{,}47$ ev	$-2\alpha - 2\beta$
Butadiène.	$-W_{2p} + 0{,}20$ ev	$-\alpha - 1{,}644\beta$	$-2W_{2p} - 0{,}99$ ev	$-2\alpha - 1{,}644\beta$
Allyle . .	$-W_{2p}$	$-\alpha - 0{,}828\beta$	$-2W_{2p} + 0{,}62$ ev	$-2\alpha - 1{,}828\beta$

On peut voir sur ce tableau que la méthode des interactions de configurations et la méthode L. C. A. O. classent les molécules dans le même ordre et donnent donc des résultats équivalents vis-à-vis de la réactivité chimique.

Signalons qu'en accord avec la valence libre dans le cas d'une attaque par un réactif radicalaire, le $\Delta E_{0\pi}$ du butadiène est supérieur à celui de l'allyle. Dans le cas d'une attaque par un réactif électrophile nous nous trouvons en présence du phénomène inverse, ceci concorde bien avec le fait que dans le cadre de la méthode des interactions de configurations il apparaît sur les carbones extrêmes des charges positives dans le cas de l'allyle et négatives dans le cas du butadiène.

L'éthylène possédant une faible valence libre et dépourvu de charge, garde sa position défavorisée vis-à-vis de la réactivité chimique.

Les résultats considérés de la méthode empirique L. C. A. O. se trouvent ainsi confirmés dans l'ensemble à l'aide d'une approximation meilleure et non empirique.

CONCLUSION

En 1946, R. Daudel et A. Pullman avaient relié la structure des hydrocarbures conjugués à leur réactivité en énonçant les règles suivantes :

a) les réactions de substitution se font de préférence sur les atomes possédant de grands indices de valence libre ;

b) les réactions d'addition sur une liaison sont facilitées si cette liaison possède un grand indice de liaison et de grands indices de valence libre ;

c) les réactions d'addition sur deux atomes non adjacents sont facilitées si ces atomes présentent de forts indices de valence libre. Mais ces lois fondamentales reposaient sur l'intuition et des constatations expérimentales.

Nous avons cherché à leur donner un support théorique précis en contribuant à établir des théorèmes reliant les indices de structures caractérisant un hydrocarbure conjugué aux barrières de potentiel intervenant dans les réactions auxquelles il peut donner lieu.

Il nous a été tout d'abord nécessaire de comparer les différentes méthodes permettant le calcul des indices de structure (charges, indices de liaison et indices de valence libre, polarisabilités) et nous avons eu la possibilité de mettre au point une méthode rapide de calcul des énergies des radicaux libres dont nous avons fait grand usage pour l'évaluation des hauteurs de barrière de potentiel.

Chemin faisant nous avons établi différentes relations entre les indices de structures eux-mêmes et contribué à l'obtention des règles finales suivantes valables soit dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires soit dans le cadre de la méthode des états de spin ou de la mésomérie :

a) la hauteur de la barrière de potentiel qui intervient dans une substitution sous l'influence d'un réactif R donné sur un atome de type donné d'un hydrocarbure conjugué alternant est d'autant plus faible que l'indice de valence libre caractérisant l'atome est grand ;

b) la hauteur de la barrière de potentiel qui intervient dans une addition à un temps est, dans les mêmes conditions, d'autant plus faible que se trouve être plus grande une certaine grandeur S.

Cette grandeur est la somme des indices de valence libre des deux atomes où se produit l'addition si elle a lieu sur deux atomes non adjacents et la somme de l'indice de valence libre de ces mêmes atomes et de l'indice de liaison de la liaison qui les joint s'ils sont adjacents.

Très récemment Kooyman et Farenhorst ont confirmé par l'expérience l'exactitude de cette loi dans le cas de la substitution.

Il restait une dernière critique possible à ces lois : le fait que nous avions utilisé les méthodes dites « standard » de la chimie théorique qui ne sont pas sans reproche.

Nous avons voulu éprouver leur solidité théorique en utilisant la méthode des interactions de configuration pour le calcul des hauteurs de barrière de potentiel.

Cette méthode non empirique est très élaborée. Après avoir contribué à l'établissement des règles qui permettent le calcul des éléments de matrice intervenant dans cette méthode nous avons pu confirmer dans quelques cas simples l'ordre des barrières de potentiel établi par les méthodes moins élaborées.

Il semble donc que, dans le cas des hydrocarbures conjugués alternants, la relation « réactivité structure » soit définitivement clarifiée.

Il resterait à effectuer un travail analogue dans le cas de molécules plus complexes en tenant compte des réactions photochimiques.

RÉFÉRENCES

1. Linus Pauling. — *Nature of chemical bond.* Cornell University Press.
2. Voir à ce sujet R. Daudel. — *C. R.*, 1952, **235**, 1035.
3. Slater. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1109.
4. Voir à ce sujet Pauling et Wilson. — *Introduction to quantum Mechanics*, Mc Graw. Hill, 1935, 138.
5. Linus Pauling. — *Nature of chemical bond, loc. cit.*, 1.
6. Altmann. — *Proceeding Royal Society*, 1951, A **210**, 327-343.
7. Ross. — *Trans. Faraday Society*, 1952, **48**, 973.
8. *a*) Polanyi, Evans. — *Trans. Faraday Society*, 1935, **31**, 875.
   b) Peizer et Wigner. — *Z. Physik. Chem.*, 1932, B **15**, 445.
   c) Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 107.
9. Voir à ce sujet Fowler. — *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, 1936.
   Tolman. — *The principles of statistical Mechanics*, Oxford University Press, 1938.
10. Voir 9 et aussi Rodebusch. — *Chem. Rev.*, 1931, **9**, 319.
    Fowler et Stern. — *Rev. Mod. Phys.*, 1932, **4**, 635.
    Glastone. — *Ann. Rep. Chem. Soc.*, 1935, **32**, 66.
    Kassel. — *Chem. Rev.*, 1936, **18**, 277.
11. London. — Probleme der modernen Physik. *Sommerfeld Festschift*, 1928, 104.
12. Wheland. — *J. A. C. S.*, 1942, **64**, 900.
13. *a*) Mulliken. — *Phys. Rev*, 1932, **41**, 49.
    b) Huckel. — *Zeit. für Phys.*, 1931, **70**, 204.
    c) *Dictionnaire des grandeurs théoriques, description des molécules.* Préambule, 25.
14. Vroelant et Daudel. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, **16**, 36 et 217.
15. Slater. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1109.
16. Voir 14 et Vroelant et Daudel. — *C. R.*, 1949, **228**, 899.

17. Hartmann. — *Z. für Naturforschung*, A, 4 fév. 1947.
18. Chalvet, Daudel, Roux. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 143.
19. Voir Pauling et Wheland. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 362.
Voir aussi Coulson, Daudel, Pullman. — *Trans. Faraday Soc.*, The labile molecule, 1947, **25-26**, n° 2, 9.
20. Oakley et Kimbal. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 706.
21. Roux et Daudel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1260.
22. Chalvet, Daudel, Goearne, Roux. — *C. R.*, 1951, **232**, 2221-2223.
23. Les énergies L. C. A. O. ont été calculées à partir des diagrammes extraits des articles suivants :
Coulson, Longuet-Higgins. — *Rev. Sc.*, septembre 1947, **1**, n° 3280, 929-937.
Buu Hoï et coll. — *Rev. Sci.*, novembre 1947, n^{os} 3284, 3285, 1041-1050.
Berthier et coll. — *C. R.*, 1948, **226**, 1907.
24. Voir 18 pour les énergies rigoureuses.
25. Coulson et Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **191**, 39.
26. Coulson et Rushbrooke. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1950, **36**, 193.
27. Coulson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **169**, 413.
28. Penney. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **158**, 306.
29. Voir 17 et aussi Vroelant, Daudel. — *C. R.*, 1949, **228**, 399.
Chalvet. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 571.
30. Pauling, Brockway, Beach. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2705.
Fox et Martin. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 2106.
31. D'après Robertson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **207**, 101.
32. *The nature of Chemical Bond.*
33. Chalvet. — *C. R.*, 1951, **232**, 165.
34. Coulson, Daudel, Robertson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **207**, 306.
35. Coulson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 106, 265.
36. Swartholm. — *Ark. Kem. Min. och. geol.*, 1941, **151**, n° 13.
37. Daudel et Pullman. — *C. R.*, 1945, **220**, 888.
P. et R. Daudel, Jacques, Jean. — *Rev. Scient.*, 1946, **84**, 489.
38. Coulson et Longuet, Higgins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A **191**, 16 ; 1947, A **192**, 39.
39. Daudel, Chalvet, Roux. — *C. R.*, 1951, **232**, 76.
40. Chalvet, Roux. — *C. R.*, 1951, **232**, 2320.
41. Chalvet, Odiot. — *C. R.*, 1952, **234**, 2538.
42. Chalvet, Daudel, Roux. — *Rev. Scient. (Sous presse).*
43. Daudel, Sandorfy, Vroelant, Yvan, Chalvet. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 66.
44. Chalvet, Daudel. — *C. R.*, 1949, **229**, 54.
45. Busso, Chalvet, Daudel, Sandorfy, Vroelant. — *J. Chimie Physique*, 1950, **47**, 525.
Chalvet. — *Bull. Soc. Chimique*, 1950, **17**, 862.
46. M. Roux. — *Bull. Soc. Chimique*, 1950, **17**, 861.
47. Burkitt, Coulson, Longuet-Higgins. — *Trans. Faraday. Society*, 1951, **47**, 553.
48. Yvan. — *Journ. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 457.
49. Daudel, Chalvet, Roux. — *C. R.*, 1951, **232**, 76.
50. Chalvet, Roux. — *C. R.*, 1951, **232**, 2320.
51. Moffitt. — *Trans. Faraday Society*, 1949, **45**, 373.

52. Kooyman et Farenhorst. — *Nature*, 1952, **169**, 153.
53. Badger. — *Australian Chem. Inst. Journ. and Proc.*, 1950, **17**, 14.
54. Badger, Cosk, Gibb. — *Non publié.*
55. Clar (E.). — *Aromatische Kohlenvasserstoffe*, Berlin, 1941.
56. D'après Price. — *Les mécanismes des réactions de la double liaison carbone-carbone*, Dunod, 1951, 57.
57. Brown. — *Australian journal of Scientific research*, 1949, **2**, 564.
58. Chalvet, Daudel. — *C. R.*, 1950, **231**, 1306.
59. Chalvet, Daudel, Gouarne, Roux. — *C. R.*, 1951, **232**, 2221.
60 Brown. — *J. Chem. Soc. of London*, 1951, **437**, 1950.
61. Mameli, Pancotto, Crestani. — *Gazetta*, 1937, **67**, 669.
Alder. — *Methods of preparative organic chemistry*, 1948, 485.
62. Clar. — *Ber.*, 1931, **64**, 1682 and Alder, 1931, **486**, 191.
63. Clar. — *Ber.*, 1932, **65**, 503 ; 1931, **64**, 2194 ; 1939, **72**, 1817.
64. Jones, Gogek et Sharpe. — *J. Research*, 1948, **26**, 719.
65. Clar. — *Ber.*, 1932, **65**, 853.
66. Clar et Lombardi. — *Ibid.*, 1413.
67. Daudel. — *C. R.*, 1950, **231**, 908.
68. Badger. — *Nature*, 1950, **165**, 647.
69. Coulson. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 22.
70. Wibaut, Van Dijk. — *J. Rec. Trac. Chem.*, 1946, **65**, 413.
71. Kooyman. — *Ibid.*, 1947, **66**, 201.
72. Coulson, Fisher. — *Phil. Mag.*, 1949, **2**, 386.
Craig. — *Proceeding Roy. Soc.*, 1950, A **200**, 272, 401, 474, 498.
Jacobs. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **42**, 710.
Sandorfy. — 1951, **230**, 403.
Daudel et Laforgue. — *C. R.*, 1951, **233**, 693.
Signalons que l'on trouve des développements de cette question dans Goeppert-Mayer et Sklar. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 645 ; *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 248.
73. Mulliken. — *J. de Chimie Physique*, 1949, **46**, 497.
74. Chalvet et coll. — *J. Chimie Physique*, 1952, **49**, 262.
75. Chalvet et Daudel. — *J. Chimie Phys.*, 1952, **49**, 629.
76. Coulson. — *Trans. Faraday Society*, 1946, **42**, 265.
77. Buu-Hoï et coll. — *Rev. Scient.*, 1947, 1043.
78. Parr et Crawford. — *J. of Chem. Phys.*, 1948, 1050.
79. Sklar. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 990.
80. Daudel, Laforgue, Vroelant. — *J. Chimie Phys.*, 1952, **49**, 545.
81. Parr et Crawford. — *J. Chimie Phys.*, 1948, 626.
82. Coulson et Jacobs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **206**, 287.
83. Price et Tutte. — *P. R. S.*, 1940, A **174**, 207.
Price. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 257.
84. Evans. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1322.
85. D'après Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **46**, 216.
86. Chalvet, Daudel. — *C. R.*, 1952, **235**, 960.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1954, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1896. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2899. — 2-1954.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FORMATION DES SULFURES, SÉLÉNIURES ET TELLURURES DE CUIVRE NON STŒCHIOMÉTRIQUE A PARTIR D'UNE OU DE DEUX PHASES SOLIDES [1]

Par Roger MOLÉ

INTRODUCTION

Le présent travail a eu pour objet de chercher à reproduire, par différentes méthodes, des sulfures, séléniures et tellurures de cuivre de composition non stoechiométrique.

Parmi les espèces naturelles, on connaît la digénite cubique $Cu_{2-x}S$ (Cu_9S_5), la berzélianite cubique $Cu_{2-x}Se$ et l'umangite orthorhombique $Cu_{4-x}Se_2$, la weissite cubique $Cu_{2-x}Te$ et la rickardite orthorhombique $Cu_{4-x}Te_2$.

Initialement, notre but de recherches avait été d'étendre la méthode de Forestier et Longuet (1) à la synthèse de divers sulfures complexes ; cette méthode avait conduit ces auteurs à produire de la chalcopyrite par union directe, en suspension dans l'eau, des sulfures de cuivre et de fer fraîchement précipités. Après avoir confirmé la formation d'une phase chalcopyrite par cette méthode, nous nous sommes rendu compte que la précipitation du sulfure de cuivre donne, selon la concentration et la température, entre 20° et 80°, un mélange de sulfure cuivreux et de sulfure cuivrique. Nous avons été ainsi amené à

---

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le diplôme d'Ingénieur-Docteur, le 30 mai 1952.

ication périodique bimestrielle

étudier de près les sulfures de cuivre préparés par précipitation et à mettre en évidence les cas où l'on obtient essentiellement de la digénite (2).

Nous ne développerons pas ici l'exposé des résultats obtenus par voie humide. Mais, considérant la digénite comme jalon de départ d'une étude sur la production des phases cristallisées de composition non stœchiométrique, nous nous sommes orientés vers d'autres méthodes de préparation, en nous limitant à celles dans lesquelles intervient au moins une phase solide.

Les expérimentateurs qui ont reproduit diverses espèces naturelles ont souvent opéré l'union directe des corps simples, par fusion sous vide.

Dans nos recherches, nous avons fait porter notre effort sur deux types de réactions :

1° Les réactions topochimiques, par transformation d'un sel de cuivre cristallisé soumis à l'action des gaz SH_2, SeH_2, TeH_2 ; ce sel de cuivre, le chlorure cuivreux, présente des relations de paramètres absolus avec certaines phases cubiques de sulfure, séléniure ou tellurure susceptible de se former. Cette méthode est originale dans l'application présente.

2° Les réactions entre deux phases cristallisées.

Les réactions entre phases solides ont pris un très grand développement au cours des dernières années. Aussi nous a-t-il paru que leur application à la production de sulfures, séléniures et tellurures en cuivre présentait un intérêt d'actualité.

L'exposé de notre travail se divise en trois parties :

I. — *Réactions topochimiques d'une phase gazeuse sur une phase cristallisée.*

Sulfuration topochimique du CuCl.
Séléniuration topochimique du CuCl.
Tellururation topochimique du CuCl.

II. — *Réaction de compression de deux phases solides.*

Cuivre — Soufre.
Cuivre — Sélénium.
Cuivre — Tellure.

III. — *Remarques sur la mobilité du cuivre.*

PREMIÈRE PARTIE

SULFURATION TOPOCHIMIQUE DU CHLORURE CUIVREUX

Préparation du chlorure cuivreux et premiers essais de sulfuration.

En soumettant du chlorure cuivreux CuCl en vapeur à un courant gazeux H_2S, Durocher (1) obtenait des cristaux orthorhombiques de sulfure cuivreux type chalcosine.

S'il n'existe qu'un sulfure cuivrique CuS qui est la covelline, par contre on rencontre plusieurs sulfures cuivreux. C'est ainsi qu'on connaît la chalcosine hexagonale stable selon Buerger (2) au-dessus de 105°, la chalcosine orthorhombique de température ordinaire, la chalcosine cubique et la digénite. La chalcosine cubique qui selon Buerger se confondrait avec la digénite existe à l'état naturel et a pour formule Cu_9S_5. De plus, elle a été reproduite au laboratoire par Rahlfs (4) et Buerger. Rahlfs en a fait la synthèse par combinaison directe des éléments en prenant un excès de soufre. Buerger a fait l'étude du système $CuS - Cu_2S$ à différents pourcentages après recuit et homogénéisation.

Nous avons donc repris les expériences de Durocher dans l'intention de rechercher la ou les phases obtenues par action de SH_2 sur ClCu et notamment la présence d'une phase cubique non stœchiométrique type Cu_9S_5.

Le chlorure cuivreux utilisé est purifié en le précipitant à partir d'une solution de ClCu dans HCl par addition d'eau et desséché sous vide (1 mm. Hg et 30° C). Le chlorure cuivreux ainsi préparé est placé dans un tube de silice à 800°, on laisse alors passer SH_2 durant 30 minutes et l'on refroidit ensuite tout en maintenant le courant de SH_2. Le produit obtenu, examiné aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer contient une phase cubique, une phase chalcosine orthorhombique qui prédomine ainsi que de la covelline.

Ceci provient de ce que le chlorure cuivreux s'oxyde quand on l'introduit dans le four et ce d'autant plus rapidement qu'on opère à 800°. Il se transforme en Cu(ClOH) qui au contact de SH_2 se transforme en covelline.

Une autre préparation de ClCu consiste à recristalliser ce dernier à partir d'une solution saturée de ClCu dans HCl. On obtient de beaux

monocristaux mesurant jusqu'à 2 mm. qui ne s'altèrent que lentement à l'air (à la différence du chlorure cuivreux finement précipité qui se colore rapidement en vert au contact de l'air). C'est cette préparation de ClCu que nous avons adoptée.

Un diagramme de contrôle des cristaux de chlorure cuivreux confirme la phase cubique avec un paramètre $a_0 = 5{,}41$ Å ce qui le rapproche réticulairement de la phase Cu_9S_5 dont le paramètre signalé par divers auteurs est 5,56 Å.

En vue des expériences de sulfuration, les cristaux de CuCl sont lavés immédiatement après leur préparation avec une solution d'eau chargée de SO_2, desséchés dans un tube de silice à 110° et sous vide de 1 mm. Hg pendant une heure, après quoi l'on porte le tube dans un four qui se trouve à la température que l'on s'est fixée et l'on fait aussitôt passer SH_2 pendant 30 minutes.

Une première sulfuration, le four étant à 800°, nous a montré que les cristaux de ClCu ont été sulfurés sur place et qu'à aucun moment il n'y a eu passage par la phase liquide. Les cristaux sont libres dans la nacelle qui reste parfaitement nette et dépourvue d'adhérences (5). La sulfuration est par conséquent très rapide puisqu'elle se produit avant que les cristaux de chlorure cuivreux aient atteint leur point de fusion (431°). Cependant cette sulfuration est immédiatement suivie d'un recuit sous atmosphère d'hydrogène sulfuré à la température que l'on s'est fixée dans le four. La température à laquelle nous indiquons la sulfuration correspond à celle du four.

Les cristaux de sulfure ainsi obtenus examinés aux rayons X mettent bien une phase cubique type digénite en évidence qui est cependant accompagnée partiellement d'une phase orthorhombique ou hexagonale. C'est pourquoi nous entreprenons une étude systématique des sulfurations aux différentes températures comprises entre la température ordinaire et 800°. Dans ces expériences nous nous sommes surtout attachés à étudier les produits obtenus plutôt que le mécanisme physico-chimique de la réaction.

L'hydrogène sulfuré est privé de toute trace d'humidité par passage dans un condenseur à neige carbonique à $-40°$. Les précautions ainsi prises permettent de mettre en évidence l'action entre une phase gazeuse et une phase solide pure en absence de toute phase liquide. De plus, pour mieux caractériser les phases en présence et étudier les phénomènes de surstructures possibles dans le cas des sulfures cuivreux, nous examinons les cristaux obtenus aux rayons X par la méthode du cristal tournant.

1° ***Sulfuration à température ordinaire.*** — A cette température le sulfure obtenu est apparemment monocristallin mais il est très friable. Cependant un diagramme effectué sur un cristal qui subit une

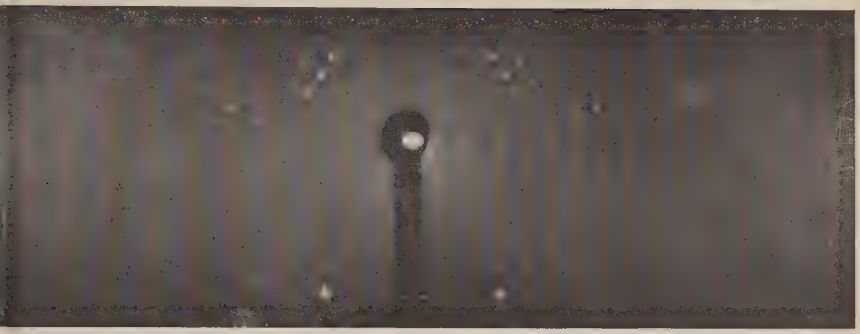


Fig. 2. — Sulfuration : 200°. Oscillation de 15° autour d'un axe ternaire.

Fig. 3. — Sulfuration : 800°. Rotation autour d'un axe binaire du réseau.

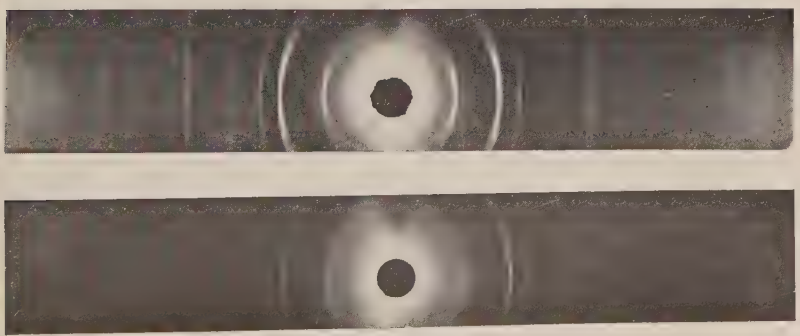


Fig. 4.

Masson et Cie, Éditeurs

rotation de 15° autour de l'axe binaire du réseau c'est-à-dire autour d'une arête de tétraèdre nous donne un diagramme de poudres dans lequel les 4 raies fortes sont :

$d = 2{,}38$ Å	$10\bar{1}2$	$i = 0{,}7$
1,95 Å	$11\bar{2}0$	1
$1{,}85_7$ Å	$10\bar{1}3$	1
$1{,}68_3$ Å	$20\bar{2}0$	0,7

Ces raies correspondent sans conteste à la chalcosine hexagonale ayant pour paramètre $a_0 = 3{,}90$ Å, $c_0 = 6{,}70$ Å ce qui est en accord avec ceux donnés par Buerger qui sont :

$$a_0 = 3{,}89 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c_0 = 6{,}68 \text{ Å}.$$

Une autre phase accompagne la chalcosine hexagonale. c'est une phase pseudocubique de paramètre double de celui de la digénite c'est-à-dire $a_0 = 11{,}2$ Å mais du mode cubique simple.

Après broyage un cliché Debye-Scherrer de ce sulfure montre une phase pseudocubique de paramètre $a_0 = 11{,}2$ Å. Cependant cette phase est accompagnée de chalcosine orthorhombique décelée notamment par la raie $d = 2{,}44$ Å qui est impossible pour la digénite et la chalcosine hexagonale.

Il n'apparaît alors que très peu de chalcosine hexagonale décelée par la raie $d = 2{,}38$ Å qui est très faible.

Nous remarquerons que dans le diagramme fait avec un tétraèdre de ClCu sulfuré à température ordinaire mais formé uniquement de raies de poudres, la chalcosine orthorhombique reste douteuse.

On peut imaginer que le broyage fait pour obtenir le diagramme de poudre a détruit la phase hexagonale stable à haute température et l'a fait passer à la phase orthorhombique.

2° ***Sulfuration : 200°.*** — Avec les clichés de cristal tournant on détecte un mélange d'une phase pseudocubique du mode cubique simple de paramètre $a_0 = 11{,}2$ Å et d'une phase hexagonale qui est du type chalcosine hexagonale en microcristaux orientés en moyenne sur la phase pseudocubique. Ceci est manifesté par des raies de poudres de chalcosine hexagonale, avec renforcement localisé sur les anneaux, ces raies Debye accompagnant les taches dues au monocristal pseudocubique (fig. 2, pl. hors texte I).

Pour la première phase monocristalline, les taches les plus intenses jalonnent les strates correspondant au paramètre $a_0 = 5{,}60$ Å et subsistent seules pour une rotation complète du cristal. Cela signifie que la surstructure est très subordonnée.

Pour la seconde qui est hexagonale et en microcristaux, elle est

orientée en moyenne sur les faces des tétraèdres, le plan $[10\bar{1}0]H$ en contact avec $[111]C$; (H = hexagonal ; C = cubique).

L'axe sénaire est aligné suivant une rangée $[112]C$; un axe binaire $[10.0]H$ est parallèle à l'arête, c'est-à-dire à la rangée $[110]C$; cela fait, par répétition autour de l'axe ternaire $[111]C$, 3 positions de cristaux hexagonaux accolés sur une face de tétraèdre (fig. 1).

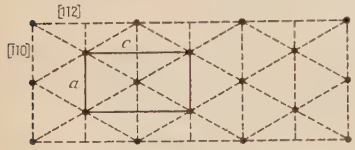


Fig. 1.

La coïncidence approchée des paramètres est d'une part $[10.0]H = 3{,}90$ Å avec $[1\bar{1}0]C = 3{,}96$ Å de la pseudo maille cubique de côté 5,60 Å, d'autre part $[0001]H = 6{,}70$ Å avec $[112]C = 6{,}86$ Å.

3° ***Sulfuration : 450°.*** — On observe une phase pseudocubique de paramètre 11,2 Å et une phase hexagonale en microcristaux plus gros qu'à 200° dont les taches jalonnent l'emplacement des raies de poudres.

Dans l'ensemble la cristallisation est de meilleur aspect qu'à 200°.

4° ***Sulfuration : 800°.*** — Toutes les taches des diagrammes (fig. 3, pl. hors texte I) jalonnent des strates. Celles qui correspondent à la phase pseudocubique sont toutefois étalées et manifestent une déformation des cristaux qui restent cependant pseudocubiques avec un paramètre de surstructure mieux marqué qu'aux plus basses températures et qui est de 22,4 Å, la pseudo-maille sous-multiple donnée par les taches les plus intenses restant de 5,6 Å.

La phase hexagonale révélée par des taches étirées paraît être presque complètement orientée selon le schéma fourni ci-dessus.

Les diagrammes Debye-Scherrer révèlent nettement la phase hexagonale qui cette fois a supporté le broyage sans se transformer en chalcosine orthorhombique comme ce fut le cas à température ordinaire. L'épitaxie a peut-être maintenu par trempe la phase hexagonale.

Les faits les plus remarquables que nous observons dans l'ensemble de ces examens sont :

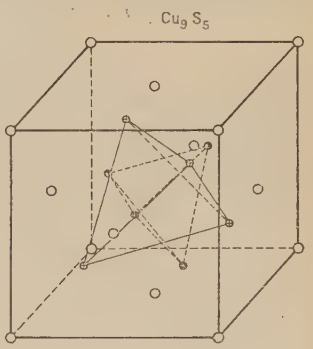
1° A température ordinaire la transformation de ClCu monocristallisé se fait en microcristaux de toutes orientations mais dont l'ensemble aggloméré conserve la forme tétraédrique de ClCu.

Aux températures de 200°, 450°, 800° il y a formation de monocristaux du type digénite Cu_9S_5 dont le paramètre est de 5,60 Å avec des surstructures de 11,2 et 22,4 Å ; la dernière, obtenue à 800° est la plus marquée de toutes.

2° La persistance à température ordinaire de la phase hexagonale qui est habituellement considérée comme une forme stable au-dessus de 105° par rapport à la chalcosine orthorhombique Cu_2S, constitue un fait nouveau.

Ce fait est conciliable avec le diagramme d'état établi par Buerger (6), qui admet (région chalcosine + digénite) la coexistence, au refroidissement, d'une phase type digénite et d'une phase chalcosine au-dessous de 80° à partir d'une composition voisine de Cu_9S_5.

De plus, le fait que nous avons établi montre que la chalcosine amenée à température ordinaire en présence d'une phase type digénite peut être de la chalcosine hexagonale ; cela correspond à une trempe épitaxique, qui reste valable même lorsque les dimensions réticulaires du cristal support sont multiples (à 45o et 800°) de celles de la phase orientée, sans doute parce que dans tous les cas subsiste un pseudo-paramètre de 5,60 Å pour la phase cubique.



Os→cube à faces centrées 000; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ↻
⊕ Cu $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$
○ Cu statistique uuu; $\bar{u}\bar{u}u$; $u\bar{u}\bar{u}$; $\bar{u}u\bar{u}$ avec $u = \frac{2}{3}$

Structure type de la digénite

On remarque enfin que la phase pseudocubique dominante observée au refroidissement à partir de 800° est en accord avec l'élargissement en fonction de la composition du domaine d'existence d'une telle phase, au-dessus de 80° selon Buerger.

3° Les surstructures dont l'existence est révélée par les diagrammes constituent également un fait nouveau.

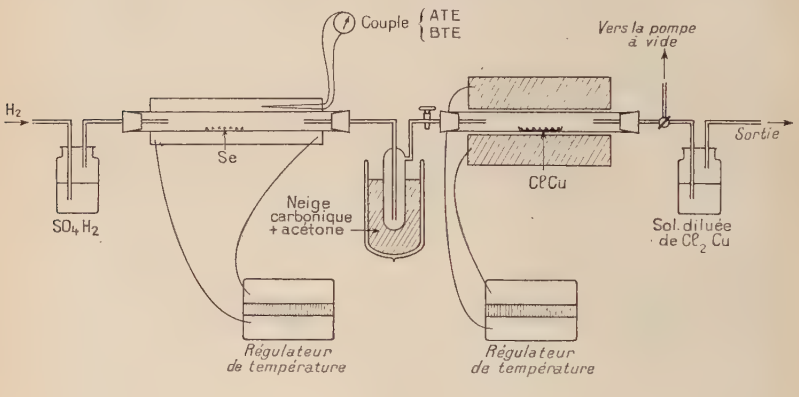
4° On aurait pu penser que la réaction de sulfuration n'est que superficielle et que cette phase cubique type Cu_9S_5 de paramètre approchant 5,60 Å est due à un recouvrement épitaxique d'un fragment de cristal de ClCu dont le paramètre, comme nous l'avons vu précédemment est de 5,41 Å. Mais d'une part aucune raie ou tache due au ClCu n'est présente dans les différents diagrammes aux rayons X, d'autre part l'analyse chimique plus sensible ici n'indique pour chaque échantillon qu'un pourcentage de ClCu certainement inférieur à 1 o/o. *Chaque monocristal de* ClCu *est donc transformé dans la masse.*

Par ailleurs l'analyse chimique des sulfures ainsi obtenus nous donne une composition de $Cu_{9,5}S_5$ ce qui, comparé à Cu_2S, correspond à un déficit de cuivre dans le mélange des phases. Cette composition

nous conduit à la conclusion que les phases cubiques, orthorhombique, hexagonale, ont ici la même composition. En effet, l'analyse a été effectuée séparément sur les échantillons obtenus aux différentes températures en dosant le cuivre par électrolyse et le soufre par transformation en sulfate.

Il résulte de ces expériences que la sulfuration de ClCu est *topochimique*, S remplaçant Cl dans l'édifice cristallin, les cristaux de sulfures pseudocubiques épousant la forme des cristaux de ClCu à la faveur d'une relation paramétrique et structurale.

Une certaine *mobilité* des atomes de cuivre est cependant manifestée par la composition $Cu_{9,5}S_5$ ($4 \times Cu_{1,9}S$ comparé à $4 \times CuCl$) qui fait apparaître dans chaque maille période des atomes de cuivre non présents dans la maille initiale avec compensation possible par l'existence de lacunes dans certaines mailles. La répartition de ces atomes de cuivre dépend sans doute de la température. En fait, il y a pour certains atomes de Cu dans Cu_9S_5 de température ordinaire une répartition statistique qui est peut-être en rapport avec la mobilité signalée ci-dessus (fig. p. 151)



Séléniuration topochimique du chlorure cuivreux.

Le séléniure de cuivre monovalent, de formule Cu_2Se, se trouve dans la nature et porte le nom de berzélianite en souvenir de Berzélius qui l'a préparé le premier par combinaison directe des éléments (1). L'on connaît en outre la klockmannite CuSe et l'umangite Cu_3Se_2 dont nous parlerons plus longuement lors des réactions Cuivre-sélénium en poudre. Nous basant sur les analogies bien connues du soufre et du sélénium, nous avons voulu préparer ce séléniure dans les mêmes

Fig. 7. — Berzélianite $Cu_{2-x}Se$. Cu_9Se_5 comprimé 10 000 kg./cm², 3 heures, 250°.

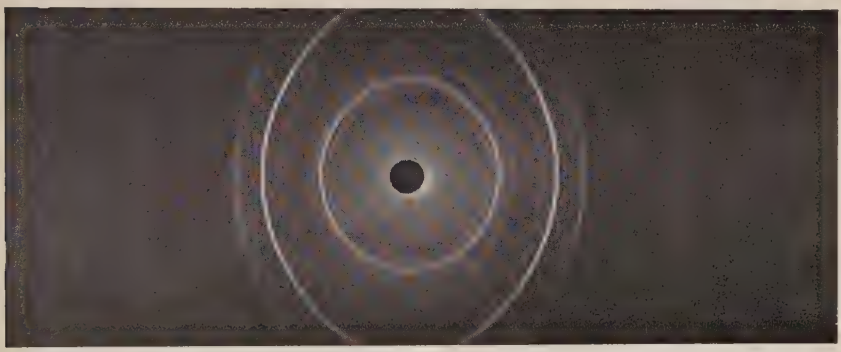


Fig. 8. — Mélange *Berzélianite* + Umangite.
Cu_9S_5e comprimé 7 000 kg./cm², 7 jours, température ordinaire.

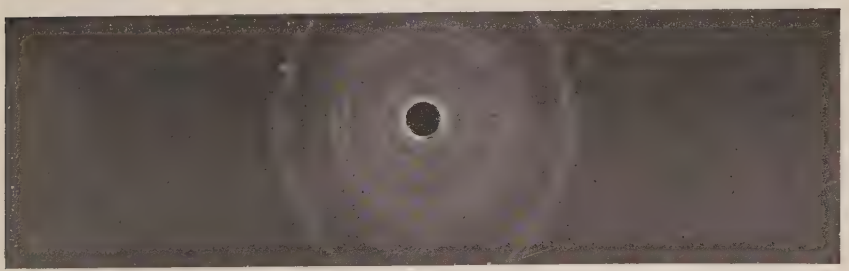


Fig. 9. — Weissite $Cu_{2-x}Te$. Cu_9Te_5 comprimé 14 000 kg./cm², 4 heures, 250°.

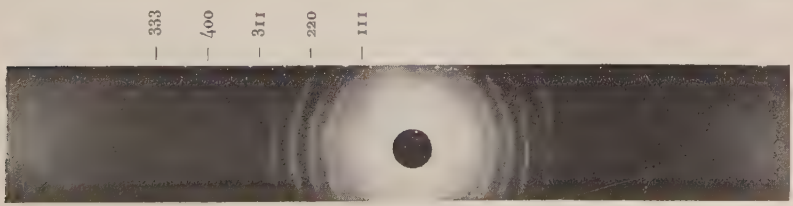


Fig. 10. — Mélange de digénite et de covelline.
Résultat de la compression Cu + CuS.

conditions que le sulfure de cuivre. Nous pensions ainsi mettre éventuellement en évidence une analogie de formule et de structure entre le séléniure et le sulfure de cuivre d'un type $Cu_{2-x}S$ — $Cu_{2-x}Se$ (fig. p. 152).

La préparation consiste (2) à faire passer un courant d'hydrogène sélénié sur du chlorure cuivreux cristallisé et sec. Ce dernier est obtenu par cristallisation à partir d'une solution saturée de ClCu dans HCl. Le traitement des cristaux de ClCu est le même que dans le cas de la sulfuration (lavage à SO_2, séchage à 110° sous vide de 1 mm. Hg et pendant une heure). On les porte au four à la température que l'on s'est fixée au préalable et l'on fait passer un courant d'hydrogène sélénié.

L'hydrogène sélénié est obtenu par action directe de l'hydrogène sur le sélénium métallique, en présence de pierre ponce à 440° (3). A cette température le rendement de la formation d'hydrogène sélénié est maximum. Pour que la réaction ait lieu en l'absence de toute phase liquide, l'hydrogène sélénié est privé d'eau par condensation à — 40° dans la neige carbonique.

Le sélénium commercial utilisé était amorphe et ne donnait pas de diagramme Debye de raies aux rayons X. Cependant il cristallise lorsqu'on le chauffe pendant 36 heures à 100° à l'air et ne change plus de paramètres même si on augmente la durée de chauffe. Nous obtenons ainsi un diagramme dont les paramètres absolus sont $a_0 = 4{,}31$ Å $c_0 = 4{,}87$ Å ce qui coïncide approximativement avec les valeurs de la littérature $a_0 = 4{,}34$ Å $c_0 = 4{,}91$ Å. De même, nous avons recueilli le sélénium dans le four de génération d'hydrogène sélénié pour en faire un diagramme aux rayons X. Dans ce cas, le sélénium cristallisé est légèrement dilaté avec les paramètres $a_0 = 4{,}44$ Å $c_0 = 5{,}04$ Å. Il s'agit là d'un phénomène fréquent que nous avons souvent observé avec des poudres métalliques soumises à un courant gazeux.

Nous avons effectué trois séries d'expériences à 450°, 350° et 300°.

1° A 450° nous dépassons la température de fusion du CuCl (431°); nous soumettons le CuCl pendant 30 minutes à un courant de SeH_2. Nous avons effectué trois opérations à cette température. Alors que dans la sulfuration, les cristaux restaient intacts dans la nacelle il n'en est pas de même ici, les cristaux ont fondu, ce qui provient de ce que la formation de H_2Se est moins rapide que celle de H_2S et le dégagement moins intense, ce qui permet au ClCu de fondre avant la transformation en séléniure. Ces observations coïncident très bien avec les constatations de Pélabon (4) d'après qui le rendement maximum de la formation de l'hydrogène sélénié ne dépasse pas 40 o/o. Le point de fusion des sulfures et séléniures est plus élevé que celui du chlorure cuivreux, ce qui empêche la fusion des cristaux transformés en sulfure et séléniure. Une partie du produit contenu dans la nacelle est gris verdâtre et cristallisée avec des facettes en triangles

équilatéraux observables au microscope. Le reste du produit examiné aux rayons X montre qu'il s'agit d'une substance cristallée et cubique à faces centrées avec un paramètre $a_0 = 5{,}70$ Å. L'autre partie de la nacelle est d'un rouge brique (que nous pensions être du sélénium rouge); en fait il s'agit de cuivre mis en évidence par les rayons X et qui possède une maille dilatée $a_0 = 3{,}66$ Å. Un autre prélèvement effectué sur les parois du tube à la sortie du four et examiné aux rayons X fait entrevoir la possibilité d'une deuxième phase pseudo-cubique avec un paramètre double $a_0 = 11{,}43$ Å car les 10 premières raies s'interprètent convenablement avec $a_0 = 11{,}43$ Å, l'interprétation des autres raies reste douteuse.

2° Dans le cas des réactions à 300°, il n'y a plus passage par la phase liquide, les cristaux restent intacts dans la nacelle comme pour la sulfuration. L'examen aux rayons X révèle la phase cubique à faces centrées $a_0 = 5{,}70$ Å. De plus, nous retrouvons certaines raies du chlorure cuivreux. La réaction n'est donc pas complète à 300°; cela provient sans doute de ce que d'une part l'opération ne dure que 30 minutes et d'autre part de ce que le débit d'hydrogène sélénié, qui est le même que dans l'opération précédente, n'est pas assez puissant. Nous avons donc un mélange de séléniure et de chlorure cuivreux. La réaction est incomplète.

3° Nous élevons la température et augmentons la durée de l'expérience pensant ainsi obtenir une phase pure. C'est pourquoi nous opérons à 350° et 45 minutes. A cette température, la réaction est complète, les cristaux de couleur gris acier restent morphologiquement intacts dans la nacelle. On distingue très nettement des faces triangulaires provenant de tétraèdres, d'autres moins brillants en forme de dendrites sont recouvertes par un amas de petits cristaux (tétraèdres).

Les cristaux ont conservé la même physionomie que celle du chlorure cuivreux (on a l'impression qu'il s'agit d'une véritable pseudomorphose). Ils se sont substitués en place à ceux du chlorure cuivreux dont le paramètre absolu est $a_0 = 5{,}41$ Å (5). Les rayons X ne mettent qu'une seule phase en évidence (fig. 4, pl. hors texte I), il s'agit de la phase ordinaire cubique à faces centrées ou pseudocubique avec un paramètre variant selon les expériences entre 5,76 et 5,89 Å. Ce paramètre absolu présente ainsi de légères variations que divers auteurs ont signalées (6) pour des séléniures obtenus par union directe de Cu et de Se, ce qui exprime une certaine variabilité de composition pour une phase cristallisée d'un type donné.

Analyse. — Nous avons essayé de faire l'analyse chimique pour déterminer le type de formule de cette phase. On prend une certaine quantité de séléniure de cuivre provenant d'une opération faite à

350° et contenant un très faible pourcentage de chlorure cuivreux et on la dissout dans 50 cm³ de NO_3H concentré. On évapore à sec ; le résidu ainsi obtenu est complètement soluble ; il est repris par l'eau, l'on porte le tout dans un ballon jaugé de 250 cm³. Nous effectuons chaque fois l'analyse complète sur 50 cm³. On prélève 50 cm³ pour d'abord déterminer la quantité de chlorure, il faut effectuer la précipitation en milieu nitrique concentré pour éviter la formation de sélénite d'argent également blanc et insoluble, mais stable à la lumière. La quantité de ClAg est minime (0,001 g. de ClAg pour 0,210 g. de séléniure de cuivre).

Dans une première série d'expériences nous avons suivi les indications données par Hillebrand (7) pour l'analyse du sélénium ; il préconise la réduction soit par SO_2, soit par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Un prélèvement est évaporé à sec, repris par 60 cm³ HCl 4N ; on fait passer SO_2. Après 12 heures rien ne s'est produit. On ajoute 5 cm³ d'alcool éthylique pour réduire éventuellement le cuivre Cu^{++} en Cu^{+}, laisse encore passer SO_2, rien ne précipite. On ajoute alors HCl concentré pour transformer le séléniate (formé par l'évaporation à sec en présence de NO_3H) en sélénite, le pouvoir réducteur de SO_2 est insuffisant pour cette réaction. On ajoute aussi une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 20 o/o saturée de SO_2. On laisse encore barboter SO_2 et après deux heures le sélénium rouge précipite lentement, on filtre, reprend les eaux de lavage. Il se dépose encore du sélénium. La quantité de sélénium ainsi obtenue ne suffit pas pour justifier la formule Cu_2Se, elle ne correspond qu'au 1/5 du poids théorique.

Nous tentons de récupérer le cuivre par électrolyse. Malheureusement le cuivre ainsi obtenu n'est pas pur, il est noir. Un prélèvement effectué sur la cathode et évaporé à sec en présence de NO_3H nous donne un cliché de CuO. Un autre prélèvement est fait en présence d'alcool sur la cathode. Les diagrammes Debye révèlent un mélange de Cu_2O et de séléniure de cuivre. Tout le séléniure n'a par conséquent pas précipité et se dépose en même temps que le cuivre à la cathode sous forme de séléniure de cuivre. Ce séléniure de cuivre est identique à celui décrit plus haut, il est cubique avec un paramètre $a_0 = 5{,}84$ Å. Ce séléniure provient sans doute de l'action de l'acide sélénieux, qui se trouve dans le bain d'électrolyse, sur le cuivre qui se dépose sur la cathode. Ce qui met en évidence une autre méthode de préparation de séléniure cuivreux cubique. Norwitz utilise d'ailleurs cette préparation comme méthode de dosage rapide du sélénium par électrolyse, en introduisant une quantité donnée de cuivre dans une solution nitrique contenant du sélénium. Il se dépose du séléniure de cuivre.

Nous avons donc abandonné la méthode ci-dessus qui ne donne

que des résultats médiocres pour l'analyse des séléniures. Nous pensons qu'il vaut mieux transformer comme dans le cas du soufre, le sélénium en séléniate (8) et effectuer ainsi l'électrolyse du cuivre et réduire la solution pour précipiter le sélénium rouge. Pour cela, on prend une certaine quantité de séléniure, on la dissout dans l'acide nitrique, l'évapore à sec et comme précédemment porte à 250 cm^3. Une prise de 50 cm^3 est évaporée à sec, reprise par 20 cm^3 NO_3H N/10 (traitée par 25 cm^3 de MnO_4K) 5 o/o et portée à l'ébullition pendant 5 minutes, on ajoute alors de l'eau oxygénée à 5 o/o jusqu'à décoloration de la solution et continue l'ébullition pendant 5 minutes. On laisse refroidir, ajoute quelques gouttes HCl N/10 et électrolyse à 2 volts/0,4 ampères pendant 6 heures. On arrive ainsi à recueillir tout le cuivre (Nous avons fait un seul essai d'oxydation au persulfate de potassium, mais le résultat n'est pas satisfaisant).

La solution restante est évaporée au bain de sable jusqu'à 20 cm^3, on ajoute alors tout en maintenant la solution en bain de sable 30 cm^3 HCl concentré et quelques instants après une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 30 o/o saturée de SO_2. Le sélénium rouge précipite immédiatement. On laisse reposer quelques instants, filtre et lave à HCl N/20, à l'eau, l'alcool, l'éther et on sèche. Nous obtenons ainsi de bons résultats avec une précision de 1 o/o sur l'ensemble.

En résumé pour cette analyse qui est sûre et aisément reproductible, nous nous sommes inspirés de la méthode de Hillebrand avec une réduction à chaud et plus énergique (solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 30 o/o saturée de SO_2) et de la méthode de Norwitz pour l'oxydation du sélénium mais en présence d'une plus grande quantité d'oxydant, mais alors que la méthode de Norwitz n'est possible que pour des quantités de sélénium et de cuivre limitées, notre méthode s'applique à toutes les teneurs.

La composition du séléniure ainsi obtenue n'est pas stœchiométrique, elle varie selon les préparations entre les limites rapprochées Cu_8Se_5 et $Cu_{8,3}Se_5$. Nous notons donc un net déficit en cuivre pour la phase cubique ordinaire avec $a_0 = 5,76$ Å. La densité théorique calculée à partir de cette formule pour $4Cu_{1,6}Se$ par maille période est $d = 6,30$ ce qui est en parfait accord avec la densité mesurée $d_{exp} = 6,31$. Cette phase Cu_8Se_5 est donc d'un type bien défini. L'hypothèse selon laquelle une quantité de sélénium libre se trouve sous forme de solution solide dans le séléniure ne semble pas devoir être retenue étant donné que d'une part nous nous trouvons toujours en présence d'un excès d'hydrogène et que d'autre part à cette température la décomposition de l'hydrogène sélénié est très faible. D'ailleurs, d'après Pélabon (4), à 350° la réaction de décomposition de l'hydrogène sélénié est reversible.

Un échantillon préparé à 350° soumis à un chauffage à 800° à l'air

se transforme en oxyde de cuivre CuO. Par contre le même essai effectué sous vide à 800° pendant 9 heures nous donne une composition très voisine de $Cu_{9,6}Se_5$ mais diffère en outre de la phase de 350° par une densité plus faible $d = 6{,}05$ et par l'apparition d'une période multiple. Des clichés de cristal tournant effectués sur un cristal ayant subi ce recuit de 9 heures à 800° mettent en évidence une maille apparente sous-multiple de ce séléniure pseudocubique qui est définie par les taches ou raies les plus intenses et dont le paramètre $a_0 = 5{,}85$ Å, cependant que la période définie par les taches ou raies faibles est de 11,70 Å.

Cette phase pseudocubique type Cu_8Se_5 qui est analogue à la digénite $Cu_{2-x}S$ par sa formule et sa structure et dont nous avons décrit la préparation et l'analyse offre un exemple de *réaction topochimique* entre le ClCu et SeH_2. Et comme dans le cas du soufre, cette réaction topochimique est favorisée par les analogies structurales et paramétriques qui existent entre le chlorure cuivreux et Cu_8Se_5.

Ici encore nous observons une certaine mobilité des atomes de cuivre, manifestée par la composition Cu_8Se_5, en effet $4Cu_{1,6}Se$ remplacent 4CuCl ce qui entraîne l'existence de lacunes dans certaines mailles. En fait, il y a pour certains atomes de cuivre dans Cu_8Se_5 une répartition statistique qui est en rapport avec la mobilité signalée ci-dessus. Cette mobilité est encore mise en évidence par l'évolution des produits obtenus. En effet, le séléniure de cuivre fait à 350° et qui correspond à la phase cubique pure se transforme en umangite, ainsi qu'en témoignent les clichés de rayons X (fig. 4, pl. hors texte I) effectués immédiatement et quatre mois après la préparation. L'umangite est orthorhombique et possède pour formule Cu_3Se_2 ou plus probablement selon certains auteurs $Cu_{4-x}Se_2$ (9).

En résumé nous avons établi que la séléniuration topochimique du chlorure cuivreux se fait bien à 350°.

Nous avons mis au point une méthode d'analyse satisfaisante et reproductible du séléniure obtenu et montré que sa composition n'est pas stœchiométrique.

Tellururation.

Nous avons essayé d'appliquer le même principe de réactions topochimiques au tellurure cuivreux par action de :

$$2ClCu + TeH_2 \rightarrow Cu_2Te + 2ClH.$$

Nous pensions ici encore mettre en évidence un composé type $Cu_{2-x}Te$ comme dans les sulfures et les séléniures. Les tellurures de cuivre que l'on trouve dans la nature, moins nombreux que les sulfures, sont la weissite dont la formule approchée est Cu_2Te et la rickardite Cu_3Te_2.

Dans une première série d'expériences l'hydrogène telluré était obtenu comme l'hydrogène sélénié en faisant passer un courant d'hydrogène sur du tellure métallique chauffé à 600°. Cependant le rendement de formation de l'hydrogène telluré qui est extrêmement faible (de l'ordre de 5 o/o) ne suffit pour réagir sur le chlorure cuivreux.

C'est pourquoi nous utilisons une autre méthode de préparation en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur la tellurure d'aluminium Al_2Te_3 (1). Ce dernier est obtenu par aluminothermie; les poudres de tellure et d'aluminium bien mélangées sont enflammées par un ruban de magnésium. Toutefois pour obtenir un meilleur rendement nous remplaçons l'acide chlorhydrique par l'acide phosphorique PO_3H (2).

Nous faisons agir l'hydrogène telluré sur le chlorure cuivreux à des températures supérieures à 200°. Les résultats obtenus sont cependant nettement moins satisfaisants que lors des sulfurations et séléniurations. Ceci provient d'une part de ce que le rendement de la formation de l'hydrogène telluré est très bas, d'autre part l'hydrogène telluré se dissocie très facilement et en particulier aux températures où nous opérons. En effet, la décomposition de l'hydrogène telluré est presque complète à partir de 200°. Elle est accélérée par la température jusqu'à 600° ; à partir de cette température d'après Ditte (3) la dissociation est limitée par le phénomène inverse.

Nous avons effectué une opération à 600° ; à cette température le chlorure cuivreux est décomposé. Il ne reste que du cuivre dans la nacelle.

Un diagramme Debye-Scherrer effectué sur les cristaux ayant subi la tellururation à 200° laisse apparaître à côté des raies intenses du chlorure cuivreux des raies faibles de la phase weissite type $Cu_{2-x}Te$. Cette phase est pseudocubique. Nous lui trouvons pour paramètre 9,95 Å (K. Cu $\lambda = 1{,}541_8$ Å) (ce qui correspond à peu près à la valeur trouvée lors des réactions cuivre-tellure par compression et dont nous parlerons dans la IIe partie).

Dans ces opérations de tellururation du chlorure cuivreux, il apparaît par conséquent qu'une faible quantité de tellurure cuivreux $Cu_{2-x}Te$ et sur laquelle nous ne pouvons effectuer d'analyse. C'est pourquoi pour faciliter la réaction nous prenons un sel cuivreux dont le paramètre se rapproche davantage de celui de la weissite qui est 7,22 Å d'après Thompson (4). Nous avons choisi l'iodure cuivreux qui est cubique avec un paramètre absolu $a_0 = 6{,}04$ Å (5).

Nous essayons de recristalliser l'iodure cuivreux selon le même principe mais alors que le chlorure cuivreux en solution dans l'acide chlorhydrique cristallisait rapidement, il n'en est plus de même ici. L'iodure cuivreux est peu soluble dans l'acide iodhydrique. Toutefois nous obtenons de beaux cristaux en évaporant à l'étude à 120°

pendant 8 jours une solution d'acide iodhydrique contenant 10 o/o d'iodure cuivreux. Les cristaux sont très gros, ce sont des tétraèdres mesurant jusqu'à 5 mm.

Cependant les cristaux d'iodure cuivreux ne réagissent que faiblement en surface sous l'action de l'hydrogène telluré à 200°. Les clichés Debye-Scherrer des cristaux tellurés reproduisent intégralement le diagramme de l'iodure cuivreux, accompagné de quelques raies faibles qui représentent la weissite.

N'obtenant pas de meilleurs résultats avec l'iodure cuivreux nous reprenons le chlorure cuivreux mais en cristaux plus fins pour faciliter la réaction à l'intérieur des cristaux, de plus nous opérons à température ordinaire, ceci pour éviter au maximum la décomposition de l'hydrogène telluré. Le rendement de la réaction se trouve ainsi amélioré. Les cristaux sont recouverts d'une couche gris acier qui est la weissite ainsi qu'en témoigne un cliché Debye-Scherrer. Cependant que l'intérieur du cristal n'a pas réagi. Nous effectuons un diagramme type cristal tournant sur un de ces tétraèdres. Le diagramme nous donne les raies de poudres de la weissite avec un paramètre $a_0 = 10{,}10$ Å alors que les strates formées par les taches correspondent au chlorure cuivreux.

Nous voyons donc qu'il se forme dans ces conditions qu'un seul tellurure de cuivre qui est la weissite type $Cu_{2-x}Te$. Dans la sulfuration et la séléniuration nous obtenions des monocristaux se substituant en place aux cristaux de ClCu, cependant que dans la tellururation il se forme des microcristaux non orientés. Mais le rendement de la réaction est nettement inférieur aux réactions de sulfuration et de séléniuration. Ceci d'une part parce que la chaleur de formation du tellurure cuivreux est nettement plus faible que celle des sulfures et séléniures et d'autre part que l'hydrogène telluré se dissocie plus facilement que l'hydrogène sélénié et l'hydrogène sulfuré.

DEUXIÈME PARTIE

RÉACTION ENTRE PHASES SOLIDES

Généralités. Techniques.

A côté des réactions topochimiques entre une phase solide et une phase gazeuse, nous avons effectué des expériences de sulfuration mais entre phases solides. Pour cela nous prenons un mélange de poudres des différents constituants et les comprimons soit à froid soit

à température élevée. Avant d'examiner successivement les réactions cuivre-soufre, cuivre-sélénium et cuivre-tellure nous dirons quelques mots sur la nature des poudres, le principe de la réaction et l'appareillage utilisé.

I. — **Nature des poudres utilisées.** — Dans ces réactions les modes de préparation des poudres et par le fait même les propriétés chimiques et physico-chimiques qui en résultent sont très importantes. Il existe pour la préparation de ces poudres différents procédés soit mécaniques, soit physico-chimiques que nous ne détaillerons pas mais qui fournissent des poudres variant entre elles par leur régularité granulométrique, la grosseur et la forme des particules.

Le soufre, le sélénium et le tellure sont plus mous et s'obtiennent par simple broyage mécanique. Nous avons essayé plusieurs méthodes de préparation des poudres de cuivre :

1° En chauffant un mélange de $ClCu + Co_3Na_2 + ClNH_4$ au rouge à 800° environ. On agite, laisse refroidir et on reprend par l'eau (Wöhler et Liebig) (1). On obtient ainsi du cuivre pur mais les particules font 0,7 mm. ce qui est trop gros.

2° En utilisant par voie humide la réduction des sels de cuivre par le glucose (Stolba) (2). On prend un sel de cuivre auquel on ajoute une quantité d'ammoniaque suffisante pour dissoudre le précipité formé au début de l'addition, ainsi qu'une solution de glucose et de potasse. On porte le tout à l'ébullition. On obtient ainsi de l'oxyde Cu_2O en poudre fine que l'on peut facilement réduire par la suite. La grosseur des grains se situe entre 3 et 10 μ.

3° Par déplacement du cuivre dans une solution de SO_4Cu au moyen d'un bâtonnet de zinc. Il se dépose une quantité de cuivre contenant du Cu_2O. Mais la grosseur des grains varie suivant qu'on opère en solution neutre ou en solution acide. On obtient ainsi :

en solution neutre entre 10 μ et 60 μ

en solution acide entre 3 μ et 36 μ.

Il nous a paru finalement plus commode de prendre du cuivre électrolytique pulvérulent provenant d'une même préparation pour disposer ainsi d'une réserve importante toujours de même qualité pour toutes nos expériences. Nous en précisons plus loin les caractéristiques.

En particulier nous avons mesuré la grosseur des grains au microscope, l'application de la méthode de Stokes donnant des résultats peu précis (10-20 o/o), ceci sans doute parce que les particules ne sont pas sphériques.

II. — **Nature de la réaction.** — Les poudres sont intimement mélangées dans les proportions que l'on s'est fixées puis soumises à une compression unilatérale. La compression est la phase essentielle dans

ces réactions, c'est d'elle que dépendent en partie les avantages de la métallurgie des poudres. En effet, d'après Kieffer et Hotop (3), grâce à la compression :

1° La surface de contact des diverses particules en présence est considérablement augmentée.

2° Le frottement des grains résultant de la compression fait disparaître les pellicules de gaz et d'oxydes pouvant exister à la surface des particules.

3° La compression provoque sans doute une élévation de température de courte durée en certains points ce qui favorise la réaction ainsi que la diffusion des atomes de cuivre.

Pour que la pression soit aussi homogène que possible on ne peut opérer que sur des faibles quantités, c'est ainsi qu'à partir d'un centimètre d'épaisseur il existe déjà des différences de pression aux différents points de la pastille. En pratique on ne dépasse pas l'unité pour le rapport de la hauteur de la pastille au diamètre.

Dans nos essais la dimension moyenne des pastilles a été de 1 cm. de diamètre et 5 mm. d'épaisseur. D'ailleurs, il arrive souvent qu'on introduise un additif tel l'eau, l'alcool, la glycérine, etc... qui facilitent le glissement des particules et par là rendent la compression plus homogène. Nous n'avons pu ajouter aucun lubrifiant pour rester dans le domaine des réactions entre solides en absence de phase liquide. Mais en règle générale on peut dire que les propriétés physiques ainsi que le rendement de la réaction augmentent avec la pression.

Dans ces réactions le facteur pression est le plus influent. Spring (4) démontra déjà en 1884 que seule la pression agissait sur les réactions chimiques entre les poudres comprimées et non la chaleur dégagée par suite du frottement des grains. Cette quantité de chaleur ainsi que Spring l'a calculée et mesurée est minime et par conséquent négligeable sauf aux bords de la pastille où celle-ci se trouve en contact avec l'acier du moule. C'est probablement pour cette raison que nous avons observé un meilleur rendement sur les bords de la pastille et sur une épaisseur d'environ 0,2 mm.

Après la compression vient le frittage proprement dit, qui consiste à recuire les pastilles à une certaine température. Ceci augmente d'une part la diffusion des particules et d'autre part favorise la soudure des différentes particules. De plus ce recuit agrandit la dimension des particules. Le frittage se fait souvent en atmosphère inerte. Dans nos expériences nous n'avons que rarement fait subir un recuit à nos échantillons et ce pour conserver certaines phases stables à température ordinaire et pour maintenir toute sa valeur au paramètre pression.

Nous avons préféré dans certains cas opérer par compression à chaud, car la compression à chaud possédant à la fois les avantages

de la pression et ceux du frittage, renforce considérablement les propriétés physiques et facilite notamment la diffusion. Pour cela nous chauffons la poudre au moyen d'un four électrique qui entoure le moule ainsi que le montre la figure n° 5 et maintenons le chauffage tant que dure la compression.

III. — **Appareillage.** — Le moule est en acier spécial, type acier au Silicium-Manganèse que les aciéries de Longwy ont bien voulu mettre à notre disposition. Le problème des aciers est très délicat car il s'agit de trouver un acier résistant à des pressions très élevées allant jusqu'à 25 tonnes/cm² et ce à température élevée. Par ailleurs, l'épaisseur du moule est limitée pour faciliter une bonne conductibilité de la chaleur. De plus, le piston qui ne dépasse guère 1 cm. de diamètre doit supporter ces pressions sans plier. Il est arrondi à la partie supérieure pour rectifier un mauvais centrage du moule sous la presse. Le petit piston est légèrement conique ce qui permet de le retirer facilement après compression et facilitera ainsi le dégagement de la pastille. La pression est appliquée au moyen d'une presse hydraulique dont la pression est vérifiée avec des crushers étalonnés en cuivre et acier. De plus, il s'agit d'une presse très étanche qui nous permettait de maintenir une pression donnée durant 8 jours sans variation. Nous étudierons successivement les trois sortes de réactions ainsi que les propriétés des corps obtenus.

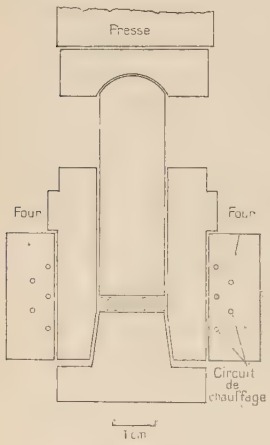


Fig. 5.

Cuivre-Soufre.

Dans ces expériences nous avons repris les travaux de Spring (1) concernant les réactions entre solides sous pression. Nous avons essayé de préciser la ou les phases obtenues lors des compressions des poudres de cuivre et de soufre.

Pour ces essais nous utilisons l'appareillage que nous venons de décrire. Quant aux poudres utilisées elles ne dépassent pas 50 μ pour le cuivre et 20 μ pour le soufre. On les mélange intimement dans les proportions Cu_9S_5 ce qui représente la composition de la phase Cu_9S_5 (digénite) et correspond ainsi aux composés non stœchiométriques obtenus par réaction en milieu aqueux (2) et par réactions

topochimiques. De plus, ces proportions nous rapprochent de la chalcosine Cu_2S.

A ce sujet, nous signalerons que la digénite est souvent associée à la chalcosine. Ainsi nous avons pu vérifier, aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, cette association dans un échantillon de chalcosine de Redruth qui est réputée pure. De même nous avions remarqué la présence d'une petite quantité de chalcosine Cu_2S dans la digénite préparée par voie humide à température ordinaire.

Pour exposer ces expériences nous examinerons successivement :

1° Les compressions effectuées avec de la poudre de cuivre non fraîchement réduite avant chaque opération.

2° Les compressions avec du cuivre fraîchement réduit.

3° Les compressions avec du cuivre ayant subi des réductions et oxydations successives.

4° Le frittage.

1° ***Compressions effectuées avec de la poudre de cuivre non fraîchement réduite avant chaque opération.*** — Dans cette série d'expériences la poudre de cuivre était légèrement oxydée en surface. Nous avons opéré à des pressions allant de 1 000 à 10 000 kg./cm² et à température ordinaire.

L'influence de la pression et de la durée de pression au dela d'une certaine limite n'est pas très grande ici (3). C'est ainsi que le résultat d'une compression d'un mélange de soufre et de cuivre sous 2 000 kg./cm² pendant 15 jours et sous 10 000 kg./cm² pendant 20 minutes n'est guère différent de ce qu'on obtient après une compression sous 2 000 kg./cm² pendant 1 heure. C'est pourquoi nous avons opéré surtout aux faibles pressions.

Par compression unilatérale nous avons préparé des pastilles.

1° Sous une pression de 5 700 kg /cm² maintenue arbitrairement pendant 15 minutes.

2° Sous une pression de 1 600 kg./cm² maintenue arbitrairement pendant 24 heures.

Sous une pression de 1 600 kg./cm² maintenue arbitrairement pendant 7 jours.

A la surface des pastilles 75 o/o des constituants ont réagi. Les pastilles ainsi obtenues sont polies et examinées au microscope métallographique (4) : nous y distinguons une phase gris clair dominante ainsi que des plages cuivre et de soufre non combinés. Cette phase gris clair semble posséder au microscope les caractéristiques de la chalcosine.

Pour examiner cette substance aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, les pastilles sont traitées par l'ammoniaque diluée pour éliminer le cuivre, ce qui les désagrège ; après quoi le sulfure

de carbone élimine le soufre en excès. On lave la pastille à l'alcool, à l'eau, et on dessèche sous vide (1 mm.). Les diagrammes Debye ainsi obtenus sont analogues à celui de la chalcosine de Bristol (Connecticut) qui passe pour très pure. Dans ces essais il se forme donc un seul sulfure de cuivre qui correspond à Cu_2S et dont la structure est celle de la *chalcosine orthorhombique* de basse température (low chalcocite) (5).

2° ***Compression avec du cuivre fraîchement réduit.*** — Au cours de ces quelques essais nous avons remarqué que la poudre de cuivre réservée à ces expériences s'altérait rapidement et se recouvrait d'une pellicule d'oxyde cuivreux. Nous avons par conséquent réduit le cuivre à 300° sous un courant d'hydrogène avant chaque compression. Nous opérons cette fois à différentes températures et de plus nous faisons varier les proportions des poudres en présence. C'est ainsi que nous essayons les compositions Cu_9S_5, Cu_9S_7, Cu_9S_9. Pour les essais à température élevée nous chauffons le moule et la poudre à la température fixée et nous comprimons ensuite.

Nous observons une amélioration dans le rendement de la réaction par suite de la réduction avant chaque compression, et la diffusion des atomes de cuivre est meilleure. Les proportions de cuivre non combiné vont en diminuant lorsqu'on passe à température ordinaire de Cu_9S_5 à Cu_9S_9. On n'observe plus de cuivre au microscope pour Cu_9S_9 et la phase dominante obtenue semble être de la chalcosine.

Nous avons essayé de déterminer directement au spectrographe Müller la phase obtenue en exposant entièrement une surface polie de la pastille, aux rayons X sous incidence rasante. Les clichés qui ne sont pas toujours très nets, nous permettent néanmoins de conclure à la présence d'une phase cubique qui serait du type de la *digénite* Cu_9S_5.

A 95° on obtient de la digénite, de plus la diffusion est meilleure et la réaction nettement plus complète. Ceci provient de ce qu'à cette température nous opérons au voisinage du point de transformation du soufre orthorhombique en soufre monoclinique. Le changement de volume qui accompagne cette transformation favorisera la réaction, le soufre monoclinique étant moins dense que le soufre orthorhombique. Mais par suite de la compression le point de transformation s'élève et nous revenons dans le domaine soufre orthorhombique. En effet, pour une pression de 1 000 kg./cm² d'après le diagramme de Tammann (6) le point de transformation se situe à 135°.

Nous avons fait quelques essais à cette température (135°). Nous obtenons de la digénite. Les pastilles ainsi formées sont homogènes mais il ne semble pas que la réaction soit meilleure qu'à 95°. Ceci sans doute parce que à 95° nous atteignons le point de transforma-

tion avant de faire la compression. A cette température les constituants réagissent mieux par suite du désordre dû au changement de réseau cristallin et aussi par suite du changement de volume provenant de la transformation, de plus la pression accentue encore le rendement de la réaction.

A 150° et pour une pression de 1 000 kg./cm² les pastilles sont plus homogènes et aussi plus dures, mais la diffusion et le rendement de la réaction ne sont pas meilleurs qu'à 95°. Le sulfure obtenu est un mélange de chalcosine orthorhombique et de digénite avec *prédominance de chalcosine*. Dans ces essais le soufre se liquéfie à cette température de 150° et se rassemble dans les lacunes, il se solidifie lors de la compression et reste en somme « en petits paquets ». Ce qui fait que chaque grain de cuivre sera comprimé contre un bloc de soufre qui sera souvent beaucoup plus volumineux. Il faudrait alors pour que la réaction soit complète faire subir un recuit à la pastille ainsi obtenue à une température supérieure au point de fusion du soufre.

3° ***Réductions successives.*** — Il arrive que la réactivité de certains produits augmente lorsqu'ils ont subi plusieurs réductions-oxydations successives. Nous avons essayé ceci avec le cuivre. Une poudre de cuivre possédant les mêmes caractéristiques que précédemment est réduite à 300° dans un courant d'hydrogène, après quoi on l'oxyde à l'air libre à cette température, puis on la réduit et l'oxyde à nouveau, on répète ces opérations 6 fois. Après la sixième réduction le cuivre est comprimé avec le soufre dans les mêmes conditions que précédemment. La pastille ainsi obtenue est très dure, l'ammoniaque ne la désagrège pas. Mais il ne semble pas que le rendement de la réaction soit supérieur.

Nous avons remarqué au cours de ces réductions successives que le cuivre en poudre devenait beaucoup plus compact. La poudre s'était agglomérée et nécessitait un broyage. Le cuivre ainsi traité subissait une légère dilatation de son paramètre absolu ($a_0 = 3{,}65$ Å).

4° ***Frittage.*** — Une pastille comprimée dans les proportions Cu_9S_5 sous 1 000 kg./cm² pendant une heure et à température ordinaire est mise au four à 225° pendant 2 heures à l'air. La pastille s'enflamme immédiatement, le soufre non combiné brûle avec une flamme bleue et en dégageant de l'anhydride sulfureux SO_2. La pastille est devenue très compacte et très homogène. Elle a subi un retrait d'environ 25 o/o. Au microscope on n'aperçoit plus de cuivre non combiné, il ne reste plus qu'une seule phase homogène qui ressemble à la chalcosine naturelle. L'anhydride sulfureux dégagé réagit sur le cuivre non combiné pour former du Cu_2S.

Un cliché de poudres confirme la présence de la *chalcosine*, cependant il s'agit ici de la *phase hexagonale* de haute température. Pour

confirmer ceci nous avons comprimé le sulfure obtenu par sulfuration topochimique à 800° sous 7 000 kg./cm² pendant une heure et à température ordinaire. Nous obtenons une pastille homogène qui examinée aux rayons X fait apparaître la phase hexagonale de haute température avec une maille légèrement contractée $a_0 = 3{,}85$, $c_0 = 6{,}60$ Å. Le diagramme obtenu est identique au précédent. La pression conserve par conséquent cette phase hexagonale.

Nous rencontrerons encore cette phase dans les réactions à l'état solide du soufre et du cuivre. Ainsi lorsque nous broyons énergiquement du soufre très fin (inférieur à 3 μ) avec de la poudre de cuivre dans les proportions 9Cu5S, le soufre s'enflamme et il se produit de la chalcosine Cu_2S. Nous avons la réaction :

$$3Cu + 2SO_2 \rightarrow Cu_2S + SO_4Cu.$$

Nous vérifions la présence de SO_4Cu que nous éliminons par dissolution dans l'eau. La phase qui subsiste est de la chalcosine. Les rayons X montrent qu'il s'agit de la phase hexagonale.

Par contre, si nous ajoutons une faible quantité d'eau en mélange des poudres de cuivre et soufre et que nous chauffons l'ensemble durant 4 à 5 secondes, le soufre s'enflamme encore pour former cette fois un mélange de digénite et de chalcosine hexagonale. La poudre de cuivre utilisée dans ce cas était évidemment fraîchement réduite avant chaque opération.

Il semble donc que seule la phase hexagonale apparaît lorsqu'il y a combustion sauf lorsque celle-ci a lieu en présence d'une trace d'eau qui provoque la formation d'un mélange de digénite et de chalcosine hexagonale.

Dans ce chapitre nous avons exposé la diversité des conditions expérimentales de réactions entre solides qui conduisent soit à une phase unique soit à un mélange des phases chalcosine orthorhombique, chalcosine hexagonale, digénite. Les faits les plus frappants sont ceux qui caractérisent la digénite et qui sont à rattacher très probablement à la mobilité statistique du cuivre qu'elle contient. La phase digénite formée dans des conditions de contrainte et de température ne paraît pouvoir persister qu'en présence de chalcosine avec laquelle elle s'associe.

En résumé au cours de ces expériences qui portent sur 50 compressions nous remarquons que :

1° Les compressions effectuées avec de la poudre de cuivre non fraîchement réduit avant chaque opération forment de la chalcosine orthorhombique.

2° Avec de la poudre de cuivre fraîchement réduit nous obtenons :

Température ordinaire : digénite,
95° : digénite,
150° : mélange *chalcosine* orthorhombique et digénite.

3° Les réductions et oxydations successives n'améliorent pas le rendement des réactions de sulfuration.

4° La phase chalcosine hexagonale de haute température s'obtient par frittage et combustion et aussi par broyage à sec des poudres de cuivre et de soufre finement pulvérisé et combustion.

Cuivre-Sélénium.

Les résultats positifs obtenus lors des réactions cuivre-soufre nous ont conduit à étudier les cas des réactions du cuivre et du sélénium à l'état solide. Les conditions de compression restent les mêmes que dans le cas des opérations du système cuivre-soufre, c'est-à-dire même moule et compression unilatérale.

Nous avons utilisé de la poudre de cuivre dont la grosseur moyenne des grains est de 50 μ et comme précédemment, pour que la réaction soit aussi complète que possible, nous avons réduit le cuivre avant chaque opération. Quant au sélénium utilisé il est chimiquement pur et la grosseur moyenne des grains ne dépasse pas 10 μ. Contrairement au sélénium utilisé lors des réactions topochimiques celui-ci est cristallisé; un diagramme Debye-Scherrer nous donne pour paramètres

$$c_0 = 5{,}01$$
$$a_0 = 4{,}24$$

ce qui par rapport aux valeurs du sélénium dans la littérature : $a_0 = 4{,}34$ $c_0 = 4{,}91$ correspond à une dilatation de l'axe c_0 et une contraction de a_0.

Les deux poudres sont intimement mélangées dans les proportions Cu_9Se_5 ce qui d'une part correspond à la composition des séléniures obtenus par réactions topochimiques (Cu_8Se_5 — $Cu_{9,6}Se_5$) et d'autre part fait apparaître un rapprochement avec la formule des composés non stœchiométriques tels que les sulfures $Cu_{2-x}S$.

Nous avons effectué plusieurs compressions (1) en faisant varier la pression entre 350 kg./cm² et 17 500 kg./cm². De plus ces essais ont eu lieu à température ordinaire, à 170° et 250°. Pour les opérations faites à température élevée nous avons procédé de la même façon que lors des réactions cuivre-soufre, c'est-à-dire légère compression de 100 kg./cm² puis l'on chauffe le moule à la température que l'on s'est proposé d'atteindre et on applique la fusion élevée.

Il apparaît de suite que le rendement de la réaction est supérieur à celui de la réaction cuivre-soufre. La réaction cuivre-sélénium est presque complète à l'intérieur de la pastille, du moins pour les pressions élevées; par contre elle est nettement moins complète à la surface de la pastille qui est en contact lors de la compression avec le piston en acier du moule. C'est ainsi qu'à la surface de la pastille, l'on remarque encore des plages de cuivre non combiné qui vont en diminuant lorsqu'on passe des essais de température ordinaire à ceux de 170° et 250°. Par contre ces plages de cuivre non combiné disparaissent à l'intérieur de la pastille du moins pour les pressions et températures élevées.

Mlle Mathieu-Sicaud a bien voulu photographier au microscope électronique sous forme de réplique la surface d'une pastille de séléniure comprimé pendant 7 jours à 10 tonnes. Ces clichés figure 6 montrent tout d'abord l'homogénéité de ces pastilles et permettent en certains endroits de reconnaître des formes cristallines rectangulaires. Il s'agit surtout ici d'une homogénéité de grains nettement mise en évidence lorsque nous considérons la dimension des particules au départ de la réaction (cuivre $< 20\ \mu$, sélénium $< 10\ \mu$) et dont il ne reste plus de trace sur la photographie.

C'est ainsi qu'à 10 tonnes/cm^2, 250° et pour une durée de 3 heures on n'observe au microscope qu'une seule phase à l'intérieur des pastilles, le produit obtenu est gris acier. Un cliché de rayons X de cette substance nous confirme l'observation faite au microscope, il ne s'agit que d'une seule plage, elle est cubique à faces centrées avec : $a_0 = 5{,}72$ Å ($CuK_\alpha \lambda = 1{,}541_8$ Å), ce qui correspond à la valeur de Earley $a_0 = 5{,}72$ Å (2).

Nous reproduisons ici les raies du cliché :

Intensité	θ	d_{pqr}	pqr
—	—	—	—
0,8	13°25′	$3\,31_2$	111
0,3	15°34′	2 866	200
1	22°16′	2 028	220
0,7	26°24′	1 729	311
0,6	32°26′	1 433	400
0,6	35°42′	1 317	331
0,7	40°59′	1 172	422
0,5	44°4′	1 105	333
0,5	49°14′	1 015	440
0,5	52°19′	0 971	531
0,5	57°49′	0 908	620

Nous n'avons pu faire l'analyse complète de cette substance, l'élimination du cuivre et du sélénium non combinés étant difficile. Mais les analogies structurales du séléniure ainsi obtenu et du composé

non stœchiométrique $Cu_{2-x}Se$ décrit et analysé lors des réactions topochimiques du cuivre et du sélénium sont telles que nous admettons qu'il s'agit ici de la même phase, c'est-à-dire type $Cu_{2-x}Se$ (berzélianite).

Par contre, un essai effectué dans les mêmes conditions mais à température ordinaire donne un résultat différent. Un cliché Debye-Scherrer de la partie intérieure de la pastille nous montre une phase prédominante $Cu_{2-x}Se$ identique à celle obtenue à 250°. Mais de plus, il apparaît quelques raies très faibles d'umangite dont la formule varie selon les auteurs (2) entre Cu_3Se_2 et $Cu_{4-x}Se_2$ et qui est orthorhombique. Nous lui trouvons pour paramètres :

$$a_0 = 4{,}24\ \text{Å} \qquad b_0 = 6{,}38\ \text{Å} \qquad c_0 = 12{,}44\ \text{Å}\ (K_\alpha Cu\lambda = 1{,}541\ \text{Å}).$$

Ces valeurs sont en accord avec les paramètres indiqués par Earley et qui sont :

$$a_0 = 4{,}27\ \text{Å} \qquad b_0 = 6{,}39\ \text{Å} \qquad c_0 = 12{,}44\ \text{Å}.$$

A 1 400 kg./cm² et à température ordinaire nous obtenons un mélange d'umangite et de berzélianite mais avec un net excès d'umangite.

Aux basses pressions, c'est-à-dire inférieures à 1 400 kg./cm² il n'apparaît plus que de l'umangite, mais en très faible quantité et cette phase est tellement masquée par le cuivre et le sélénium non combinés que nous avons été amenés à traiter les fragments de la pastille par l'ammoniaque pour éliminer le cuivre en excès de façon à concentrer le séléniure formé et à obtenir son diagramme de poudres.

On aurait tendance à croire que le cuivre dissous dans l'ammoniaque réagit avec le sélénium non combiné pour former l'umangite. Cependant il n'en est rien car nous avons constaté que les poudres de sélénium et de cuivre en proportion Cu_9S_5 laissées en suspension dans l'ammoniaque pendant 24 heures formaient surtout de la berzélianite.

Comme pour les sulfures nous avons fait varier les proportions cuivre-soufre des poudres en présence et examiné les résultats obtenus. C'est ainsi que pour un mélange de Cu_3Se_2 qui correspond approximativement à la composition de l'umangite, nous obtenons un mélange de berzélianite et d'umangite avec prédominance de berzélianite sauf pour les faibles pressions où l'umangite est en excès.

Nous avons résumé l'ensemble des résultats dans le tableau ci-après, les différentes phases ont été examinées successivement au microscope métallographique et aux rayons X sous forme de diagrammes des poudres.

Pression par cm^2 en kg.	Durée	Température	Couleur des grains ou des plages	Phases en présence (les phases dominantes sont soulignées)
			Composition des poudres : Cu_2Se_5	
350	1 heure	ord.	bleu à reflets pourpres (grains disséminés)	*Cu* + *Se* + traces d'umangite.
600	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*
1 000	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*
1 300	*id.*	*id.*	bleu gris (plages)	*id.*
1 400	*id.*	*id.*	gris violacé (*id.*)	*berzélianite umangite.*
10 000	*id.*	*id.*	gris acier (*id.*)	*berzélianite* umangite
17 000	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*
10 000	*id.*	170°	*id.*	berzélianite.
10 000	3 heures	250°	gris acier homogène (masse)	berzélianite.
7 000	7 jours	ord.	gris acier	*berzélianite* + umangite.
			Composition des poudres : Cu_2Se_2	
3 500	1 heure	ord.	gris violacé	berzélianite umangite.
7 000	24 heures	*id.*	*id.*	*berzélianite* umangite.
14 000	1 heure	*id.*	*id.*	*berzélianit* umangite.

D'après le tableau nous remarquons que pour les fortes pressions nous obtenons de la berzélianite type $Cu_{2-x}Se$, aux faibles pressions

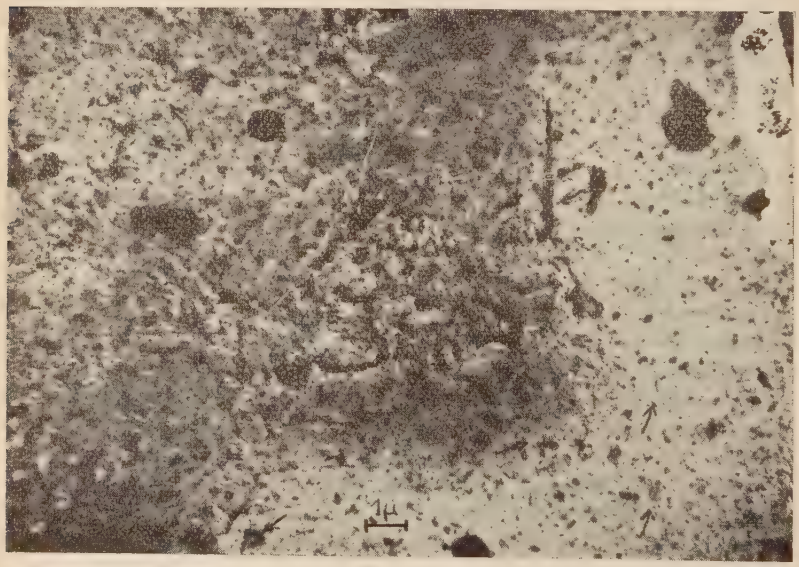


Fig. 6.

de l'umangite $Cu_{4-x}Se_2$, contrairement aux résultats observés lors des expériences cuivre-soufre qui n'ont permis d'obtenir qu'une seule phase.

Cuivre-Tellure.

Après les séléniures et les sulfures nous avons étudié les réactions cuivre-tellure par compression des poudres. Nous utilisons le même appareillage et les mêmes conditions de compression que précédemment. Le cuivre utilisé possède toujours les mêmes caractéristiques (grosseur de grain inférieure à 50 μ). Il est fraîchement réduit avant chaque compression. Le tellure dont le degré de pureté n'est que 99 o/o, est très fin (grosseur moyenne des grains : 10 μ). Nous mélangeons les poudres dans le rapport 9Cu5Te ce qui nous place dans les conditions analogues à celles des réactions cuivre-soufre et cuivre-sélénium.

Le cuivre et le tellure réagissent ensemble (1), mais en comparant les résultats observés avec les sulfures et séléniures obtenus dans les mêmes conditions, nous remarquons que la réaction est nettement moins complète. C'est ainsi que le début de la réaction n'a lieu que pour une pression 10 fois supérieure à celle du début de réaction des séléniures et des sulfures (350 kg./cm² pour les séléniures et 3 500 kg./cm² pour les tellurures). Ceci est d'ailleurs normal si nous nous rapportons aux différentes chaleurs de formation, celle du tellurure cuivreux est nettement inférieure à celle des sulfures et séléniures correspondants.

$Cu_2S = 20\,270$ cal. $Cu_2Se = 20\,840$ cal. $Cu_2Te = 14\,300$ cal.

Après examen des différentes pastilles au microscope en lumière polarisée et réfléchie et aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, nous pouvons conclure à la présence de 4 phases bien distinctes qui sont : le cuivre et le tellure non combinés, une phase gris-bleu type *weissite* $Cu_{2-x}Te$ et une phase rouge violacée type *rickardite* $Cu_{4-x}Te_2$. Mais alors que dans les compressions du sélénium et du cuivre il nous était possible de séparer les divers domaines de formations des différentes phases (c'est ainsi que nous obtenions de la berzélianite $Cu_{2-x}Se$ aux fortes pressions et de l'umangite $Cu_{4-x}Se_2$ aux faibles pressions), il n'en est plus de même ici. Les quatre phases obtenues sont intimement mélangées et il en est toujours ainsi à température ordinaire quelle que soit la pression exercée (entre 3 500 kg./cm² et 17 500 kg./cm²).

Seul un essai effectué à 250° sous 20 tonnes nous révèle une phase pure qui est de la weissite type $Cu_{2-x}Te$. Malheureusement ici encore il ne nous est pas possible de faire l'analyse de la substance, l'élimination complète du cuivre et du tellure non combiné étant impossible.

Les analogies observées aux rayons X avec la phase décrite par Thomson (2) nous permettent cependant de conclure à la présence d'une telle phase. Nous reproduisons ici les raies du cliché de cet essai (fig. 9, pl. hors texte II).

Intensité	θ	d_{pqr}	Intensité	θ	d_{pqr}
0,4	12°28′	3.57	0,2	28°47′	1.60_3
0,4	14°03′	3.17	0,2	30°10′	1.53
0.1	13°36′	2.70	0,5	32°26′	1.43_8
0,3	17°50′	2.52	0,1	34°36′	1.35_9
0,3	19°54′	2.26_5	0,2	35°15′	1.33_7
0,3	21°	2.15	0,2	37°13′	1.27_5
1	21°53′	2.07	0,1	39°29′	1.21_2
0,9	22°49′	1.98_9	0,5	40°34′	1.18
0,5	25°26′	1.79	0,4	42°29′	1 14
0,3	26°13′	1.74_7			

Cette phase est pseudocubique, probablement orthorhombique. Nous lui trouvons pour paramètres de la maille apparente $a_0 = 10{,}06$ Å ($K\alpha Cu\lambda = 1\,541_8$ Å) c'est-à-dire à très peu près $\sqrt{2}$ fois, le paramètre $a = 7.22$ *k*X indiqué par Thomson et qui est le double du paramètre du cuivre pur.

Quant à la rickardite dont la formule est selon les auteurs Cu_3Te_2 ou $Cu_{4-x}Te_2$ elle est quadratique avec pour paramètres :

$$a_0 = 3{,}96 \text{ Å} \qquad c_0 = 6{,}07 \text{ Å}$$

ce qui correspond avec ceux déterminés par Peacock et qui sont :

$$a_0 = 3{,}97 \text{ Å} \qquad c_0 = 6{,}11 \text{ Å (3).}$$

Le tellure non combiné et dont les raies caractéristiques apparaissent sur les clichés de poudre effectués avec les pastilles préparées à température ordinaire, possède des paramètres variant avec la pression exercée. Le réseau de tellure subit une contraction qui va en augmentant avec la pression, c'est ainsi que le paramètre a_0 passe de 4,46 Å (qui correspond à la valeur de a_0 du tellure normal) à 4,36 Å pour une pression de 17 500 kg./cm². Une compression de 17 500 kg./cm² pendant 8 heures effectuée avec du tellure pur nous fait apparaître un paramètre a_0 de 4,33 Å.

Mais nous remarquons parfois selon les expériences le réseau du tellure dilaté, ce qui coïnciderait avec les observations de Winkler (4) d'après lesquelles le coefficient de compressibilité du tellure est négatif lorsque la compression se fait parallèlement à l'axe *c* et

positif lorsque la compression est normale à l'axe *c*. Le coefficient de dilatation thermique suit d'ailleurs la même règle.

Nous pensons qu'un échauffement éventuel provenant de l'application trop brutale de la pression pourrait influencer la nature du produit obtenu ; c'est pourquoi nous faisons un essai de 17 500 kg /cm² pendant 8 heures à température ordinaire et ce en augmentant graduellement la pression.

Cette pression finale est atteinte par paliers successifs égaux à 700 kg./cm² toutes les 15 minutes au bout de 6 heures après quoi cette pression finale est maintenue pendant deux heures. Nous obtenons ainsi un mélange de weissite et de rickardite, ce qui comparé à l'essai fait dans les mêmes conditions mais en appliquant la pression en une seule fois nous montre que le résultat de la compression est indépendant de la vitesse d'application de la pression.

Nous résumons les principaux résultats de 30 compressions sous forme de tableau comparatif.

Pression par cm² (kg.)	Durée heures	Température	Phases en présence (les phases dominantes sont soulignées)
3 500	8	ordinaire	*Cu* + *Te* + traces de weissite.
»	48	»	*Cu* + *Te* + traces de weissite.
10 000	1	»	*Cu* + *Te* + weissite + rickardite probable.
»	48	»	Cu + Te + weissite + rickardite.
17 500	8	»	Weissite + rickardite + Cu + traces Te.
3 500	8	150°	*Cu* + *Te* + traces de weissite et de rickardite.
»	48	»	*weissite* + *rickardite* + Cu + traces Te
10 000	1	»	*weissite* + *rickardite* + traces Cu et Te.
17 500	1	»	*weissite* + *rickardite* + Cu ? Te ?
»	48	»	*weissite*, Cu ?
3 500	1	250°	*weissite* + traces Cu et Te.
14 500	4	»	weissite + traces Cu.
17 500	par paliers successifs de 700 kg. toutes les 15 minutes	ordinaire	weissite + rickardite + Cu + traces Te.

D'après ce tableau nous voyons que la phase $Cu_{2-x}Te$ apparaît toujours quelles que soient les conditions de formation et qu'à 150° nous trouvons toujours de la weissite.

La durée de compression au cours même des expériences est aussi

influente. C'est ainsi qu'un essai effectué sous 17 500 kg. pendant 8 jours à température ordinaire nous donne uniquement de la weissite avec des traces de cuivre alors qu'un même essai fait dans les mêmes conditions mais pendant 8 heures nous donnait un mélange de weissite et de rickardite. Il s'ensuit que la nature des phases obtenues par compression des poudres de cuivre et de tellure dépend non seulement de la pression et de la température comme dans le cas de Se et de Cu mais aussi de la durée de la compression.

TROISIÈME PARTIE

REMARQUES SUR LA MOBILITÉ DU CUIVRE

Au cours de ces expériences nous avons remarqué qu'il y a souvent une certaine variation de la teneur en cuivre pour une phase cristallisée d'un type donné; aussi nous a-t-il paru intéressant de relever le cas où nous avons pu mettre cette mobilité du cuivre en évidence.

Nous verrons ainsi successivement :

1° Le polissage,

2° Les réactions de diffusion du cuivre dans le soufre,

3° Vieillissement des échantillons.

1° ***Le polissage.*** — Le polissage des échantillons de chalcosine ou de covelline naturelle se fait la plupart du temps sur drap humide. Ces deux minéraux sont trop mous pour être polis à sec.

Dans le cas des pastilles de sulfure de cuivre obtenues par compression il n'en est plus de même. Ces pastilles ne peuvent être polies qu'à sec. En effet, lorsque nous les polissons avec par exemple de l'émeri sur un drap humide ces pastilles s'effritent, s'échauffent considérablement et tombent en poussière. Cet échauffement est accompagné d'un dégagement de vapeur d'eau.

Nous avons essayé de déterminer les causes de cet échauffement, ainsi que les produits obtenus.

Nous avons tout d'abord constaté que cet échauffement ne se produisait pas :

1° Dans le cas des pastilles préparées à 150° et qui contiennent de la chalcosine orthorhombique.

2° Dans le cas des pastilles faites avec de la poudre de cuivre non réduite avant la compression et qui contiennent aussi de la chalcosine orthorhombique en prédominance.

Partant de cette dernière observation nous pensions attribuer cet échauffement à une éventuelle action de l'hydrogène adsorbé par le cuivre. Pour chasser l'hydrogène restant, nous abaissons d'une part au minimum la durée de réduction sous courant d'hydrogène après quoi nous faisons passer sur le cuivre réduit dans un cas de l'azote privé d'oxygène, dans l'autre cas un courant de gaz carbonique durant toute une nuit. Dans les deux cas les pastilles s'échauffent au polissage. Il ne semble donc pas que l'hydrogène soit la cause essentielle de ce phénomène.

Pour constater l'influence de l'eau nous avons poli une pastille fraîchement préparée, sur drap mais en présence de glycérine. La pastille ne s'échauffe pas. Par contre, le même échantillon poli en présence d'eau immédiatement après polissage à la glycérine s'échauffe et s'effrite. Nous constatons le même résultat avec une pastille polie en présence de glycol d'abord et avec de l'eau ensuite.

L'eau est donc la cause principale de ce phénomène qui est en tous points analogue au volcan de Lémery utilisé pour le soufre et le fer.

Nous effectuons un cliché de poudres de la substance restante des pastilles, il s'agit de la *covelline*. De plus, les plages roses de la pastille qui étaient du cuivre non combiné ont disparu et l'ensemble est devenu brun foncé avec des plages sombres. Ces plages représentent la covelline et le reste de l'oxyde cuivreux.

Cet échauffement transforme par conséquent ce qui était de la digénite en covelline. Ce passage de $Cu_{2-x}S$ à CuS correspond à l'oxydation d'une partie du cuivre mobile de la digénite en Cu_2O. Ce remplacement partiel du soufre par l'oxygène a été pris en considération par N. W. Buerger (1) qui a fait passer la chalcosine orthorhombique à un mélange de chalcosine orthorhombique et de sulfure type digénite en chauffant la chalcosine soit dans la vapeur de soufre soit en présence d'air.

Ceci semble en contradiction avec les résultats obtenus lors du frittage et de la combustion du mélange des poudres de cuivre et de soufre que nous avons observés dans les réactions cuivre-soufre. Toutefois dans le cas du volcan l'oxydation est favorisée par le grand dégagement de chaleur alors que dans le cas de la combustion il ne peut y avoir oxydation par suite du dégagement de SO_2.

Dans le cas du fer et du soufre on obtient de la pyrrhotine dont la formule est analogue à celle de la covelline. Et pourtant dans le cas du fer et d'après Troost on part également de 2 parties de fer et une partie de soufre pour obtenir de la pyrrhotine qui a pour formule $Fe_{2-x}S_2$.

Nous rappellerons que les compressions de cuivre non réduit et de soufre forment de la chalcosine orthorhombique et les compressions faites à 150° donnent de la chalcosine avec un peu de digénite. Si donc, nous considérons que les pastilles contenant soit de la chalcosine orthorhombique seule soit de la chalcosine dominante accompagnée d'un peu de digénite ne forment pas de volcan et que ce dernier se produit seulement lors du polissage des pastilles obtenues par compression à température ordinaire et à 95° avec du cuivre fraîchement réduit et qui ne contiennent que de la digénite Cu_9S_5, nous serons alors amenés à conclure que l'aptitude à donner un volcan serait rattachée à la mobilité du cuivre. Cette relation serait d'ailleurs en accord avec la réaction fer-soufre, la pyrrhotine étant elle-même un composé non stœchiométrique $Fe_{2-x}S_2$.

2° ***Réactions de diffusion du cuivre dans le soufre.*** — Une pastille de cuivre fraîchement réduit est comprimée avec du soufre finement pulvérisé. A la surface de contact les produits réagissent et il se forme une mince couche de sulfure de cuivre qui est de la *covelline*.

Température	Pression kg./cm²	Durée	Produit obtenu	Epaisseur de la couche
150°	14 000	4 jours	covelline	0,3 mm
140°	14 000	24 heures	»	0,2 mm

Nous opérons à température élevée pour accélérer la réaction. Le soufre non combiné se désagrège immédiatement; quant à la couche de sulfure elle adhère à la pastille de cuivre. On enlève très facilement cette couche et la surface du cuivre reste intacte. On obtient par conséquent une couche de sulfure très plane et lisse du côté du cuivre et irrégulière du côté du soufre. Ceci montre bien que le cuivre est entré dans le soufre.

Un autre type d'essai consiste à comprimer une pastille de cuivre fraîchement réduit avec de la poudre de covelline naturelle de formule CuS. A la surface de contact il se forme une couche de couleur différente. Un diagramme Debye-Scherrer effectué sur ce produit fait apparaître un mélange de covelline et de digénite (fig. 10, pl. hors texte II). Cette phase digénite type $Cu_{2-x}S$ est prédominante, elle est cubique avec pour paramètre $a_0 = 5{,}60$ Å. Nous avons donc la réaction :

$$Cu_{1-x} + CuS \rightarrow Cu_{2-x}S.$$

Nous représentons sous forme de tableau les résultats obtenus et les conditions dans lesquelles nous avons opéré.

Température	Pression	Durée	Produit obtenu	Epaisseur
Température ordinaire	14 000	48 heures	covelline	n'a pas changé
150°	10 000	24 »	covelline + digénite	0,1 mm
190°	14 000	24 »	digénite	0,3 mm
250°	10 000	24 heures + 24 heures à froid	digénite	0,3 mm

Ici encore pour accélérer la réaction, nous opérons à température élevée mais nous restons persuadés que même à température ordinaire la réaction quoique très lente se produit.

Dans ces expériences la facilité de diffusion du cuivre métallique lui-même est mise en évidence dans les réactions sous pression statique à partir d'un contact plan entre le cuivre et le soufre donnant de la covelline, le cuivre et la covelline donnant la digénite.

3° ***Vieillissement.*** — Une autre conséquence de cette mobilité se manifeste lors du vieillissement à température ordinaire de ces échantillons non stœchiométriques. Nous avons déjà remarqué lors des réactions topochimiques une transformation des séléniures de cuivre non stœchiométrique à température ordinaire en fonction du temps. Nous examinerons successivement les trois types de réactions.

1° ***Cuivre-Soufre.*** — Les pastilles contenant de la digénite et de la chalcosine évoluent à la température ordinaire et se transforment en covelline après quelques mois. Nous avons pu vérifier cette évolution aux rayons X. D'autre part, comme nous l'avons vu précédemment, cette phase digénite se transforme aussi en covelline au cours du polissage en présence d'eau ; dans les deux cas il est possible que de l'oxygène se fixe en jouant un rôle structural analogue à celui du soufre.

2° ***Cuivre-Sélénium.*** — La berzélianite $Cu_{2-x}Se$ n'est stable que pendant un certain temps après quoi elle se transforme en umangite après quelques mois. Cette transformation se manifeste par un changement de couleur qui de gris acier devient violet pourpre et par un changement de structure observé aux rayons X.

3° ***Cuivre-Tellure.*** — La weissite type $Cu_{2-x}Te$ est moins stable que la rickardite lorsqu'elle est conservée à température et pression ordinaire. C'est ainsi qu'une pastille renfermant un mélange en parties égales de weissite et de rickardite ainsi qu'en témoigne un cliché

Debye-Scherrer effectué immédiatement après la compression, nous donne un diagramme tout différent deux mois après sa préparation, cette fois la rickardite apparaît seule.

La pastille change également de couleur, elle passe du gris au violet.

Dans toutes ces opérations de synthèses par compression il est donc particulièrement important d'étudier les mélanges de phases immédiatement après leur production.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail nous avons étudié quelques préparations de sulfures, séléniures et tellurures de cuivre non stœchiométriques. Ces préparations qui sont aisément reproductibles ont été retenues d'une part pour leur intérêt topochimique et d'autre part par suite du grand développement des réactions de compression à partir de deux phases solides. De l'ensemble de ces expériences il se dégage les faits suivants :

I. — A PARTIR D'UNE PHASE SOLIDE

1° *Sulfuration.* — La sulfuration du chlorure cuivreux qui est complète est topochimique. Il se forme un sulfure cuivreux non stœchiométrique type $Cu_{2-x}S$ cubique avec un paramètre absolu 5,60 Å et des surstructures de 11,2 et 22,4 Å.

La phase hexagonale du sulfure habituellement stable et au-dessus de 105° est maintenue à température ordinaire lorsqu'elle se trouve en présence de digénite ; il s'agit d'une trempe épitaxique.

2° *Séléniuration.* — La séléniuration identique à la sulfuration est topochimique. Le séléniure cuivreux non stœchiométrique ainsi obtenu correspond à $Cu_{2-x}Se$, il est cubique avec un paramètre $a_0 = 5{,}76$ Å. Nous avons mis au point une méthode d'analyse du séléniure cuivreux, qui est précise et aisément reproductible.

3° *Tellururation.* — La réaction n'est ni topochimique ni complète. Elle a été essayée sur le chlorure et l'iodure cuivreux, dans les deux cas le rendement est très faible. Toutefois le tellurure cuivreux obtenu en petite quantité correspond à la weissite type $Cu_{2-x}Te$.

Les réactions topochimiques se trouvent probablement conditionnées en partie par les rayons covalents tétraédriques qui sont très voisins pour le soufre 1,04 et le chlore 0,99, moins voisins pour le

sélénium 1,14 et le chlore, notablement différents pour le tellure 1,32 et le chlore. On verrait là l'une des raisons du mauvais rendement de la transformation du chlorure cuivreux en tellurure.

Il eut été intéressant d'une part de faire une étude systématique avec différents sels cuivreux et d'autre part d'examiner les produits obtenus dans les réactions par voie humide en milieu aqueux. Cependant nous avons préféré dans une première étude ne considérer que les réactions à partir d'au moins une phase solide.

II. — Par compression a partir de deux phases solides

1° *Cuivre-soufre* (50 compressions). — Le résultat est indépendant de la pression, il dépend de la nature de la poudre de cuivre. Avec du cuivre non fraîchement réduit nous obtenons de la chalcosine orthorhombique et avec du cuivre fraîchement réduit de la digénite.

Quand il y a combustion dans le frittage nous obtenons de la chalcosine hexagonale de haute température.

2° *Cuivre-sélénium* (30 compressions). — La nature des phases obtenues dépend de la pression, c'est ainsi qu'aux fortes pressions nous obtenons de la berzélianite type $Cu_{2-x}Se$ et aux faibles pressions de l'umangite type $Cu_{4-x}Se_2$.

3° *Cuivre-tellure* (30 compressions). — Les produits obtenus dépendent à la fois de la pression et de la durée de pression. Le rendement de la réaction est nettement inférieur à celui des réactions cuivre-soufre et cuivre-sélénium. On obtient toujours un mélange de weissite $Cu_{2-x}Te$ et de rickardite $Cu_{4-x}Te$ sauf à 250° et pour les compressions de longue durée où il n'apparaît que de la weissite.

Pour ces réactions de compression il nous a été difficile de procéder à une étude systématique plus poussée étant donné que nous nous trouvons en présence de trois facteurs influents qui sont pression, température et durée de pression ce qui augmente considérablement le nombre des possibilités.

III. — Mobilité du cuivre

Ces composés non stœchiométriques se transforment en fonction du temps. Cette transformation dans le cas de la digénite est accélérée en présence d'un peu d'eau (analogie avec le volcan de Lémery).

La digénite se transforme en covelline.

La berzélianite se transforme en umangite.

La weissite se transforme en rickardite.

Ces transformations que nous observons déjà lors des réactions topochimiques sont cependant nettement plus rapides dans le cas des produits obtenus par compression. Nous sommes ainsi amenés à

conclure que dans ce dernier cas la mobilité est plus grande par suite des tensions internes résultant de la compression.

Quant à la mobilité du cuivre elle est encore mise en évidence dans les réactions de diffusion du cuivre dans le soufre et qui sont :

$$Cu + S \rightarrow CuS$$
$$Cu_{1-x} + CuS \rightarrow Cu_{2-x}S.$$

Ces deux réactions par l'action de la pression sont relativement rapides et mettent en évidence la facilité de diffusion du cuivre dans le soufre et dans la covelline.

Travail effectué au Laboratoire de chimie organique du Collège de France, Paris.

BIBLIOGRAPHIE

Introduction

(1) H. Forestier et J. Longuet. — *C. R.*, 1942, **215**, 439.
(2) R. Hocart et R. Molé. — *C. R.*, 1949, **228**, 1138.

Première partie

Sulfuration topochimique du chlorure cuivreux.

(1) Durocher. — *C. R.*, 1851, **32**, 823.
(2) M. J. Buerger and N. W. Buerger. — *The Amer. Min.*, 1944, **29**, 55.
(3) N. W. Buerger. — *The Amer. Min.*, 1942, **27**, 712.
(4) P. Rahlfs. — *Zeitschrift f. physikalische Chemie Abt.*, 1936, B, **31**, 157.
(5) R. Molé et R. Hocart. — *C. R.*, 1950, **230**, 2102.
(6) N. W. Buerger. — *Econ. Geol.*, 1941, **36**, 19.

Séléniuration topochimique du chlorure cuivreux.

(1) Berzélius. — *Traité de Chimie et Pogg. Ann.*, 1826, **8**, 423.
(2) R. Molé. — *C. R.*, 1951, **233**, 523.
(3) Abegg's. — *Handbuch der Anorganischen Chemie*, **4**, 712.
(4) Pélabon. — *Thèse Fac. Sc. Bordeaux*, 1898.
(5) Barth, Lunde. — *Norsk. geol. Tidskrift*, 1925, **8**, 281.
(6) P. Rahlfs. — *Zeitsch. f. Phys. Chemie Abt.*, 1936, B, **31**, 157.

(7) Hillebrand and Lundell. — *Applied inorganic Analysis*, 258.
(8) G. Norwitz. — *Analytica chimica Acta*, 1951, vol. **5**, 109.
(9) J. W. Earley. — *The Amer. Min.*, 1950, **35**, 354-356.

Tellururation.

(1) Dennis et Anderson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, **36**, 882.
(2) De Forcrand et Fonzes-Diacon. — *C. R.*, 1902, **134**, 1209.
(3) Ditte. — *Ann. Scient. Ec. Norm.*, 1872 [2], **1**, 302.
(4) R. M. Thompson. — *The Am. Min.*, 1949, **34**, 357.
(5) T. Barth and G. Lunde. — *Norsk. Geol. Tidskr.*, 1925, **8**, 281.

Deuxième partie

Réaction entre phases solides.

(1) Wöhler et Liebig. — *Pogg. Ann.*, 1831, **21**, 582.
(2) Stolba. — *Polyt. J. Dingler*, 1868, **190**, 495
(3) Kieffer et Hotop. — *Métallurgie des Poudres*, Dunod, 1947.
(4) W. Spring. — *Bull. Soc. Chim.*, 1884, **41**, 488.

Cuivre-soufre.

(1) W. Spring. — *Bull. Soc. Chim.*, 1883, **39**, 641 ; 1884, **41**, 492.
(2) R. Hocart et R. Molé. — *C. R.*, 1949, **228**, 1138.
(3) R. Molé et R. Hocart. — *C. R.*, 1949, **229**, 424.
(4) Ch. Berthelot et J. Orcel. — *Les Minerais*, Librairie Baillière, 1930.
(4) P. Schneiderhöhn-Ramdohr. — *Lehrbuch der Erzmikroscopie*, Verlag Borntræger, 1931.
(5) M. J. Buerger and N. W. Buerger. — *The Am. Min.*, 1944, **29**, 55.
(6) G. Tammann. — *Krystallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903.

Cuivre-sélénium.

(1) R. Hocart, R. Molé et Mme Schué-Muller. — *C. R.*, 1951, **233**, 661.
(2) J. W. Earley. — *The Amer. Min.*, 1950, **35**, 354.

Cuivre-tellure.

(1) R. Hocart et R. Molé. — *C. R.*, 1952, **234**, 111.
(2) R. M. Thompson. — *The Amer. Min.*, 1949, **34**, 357.
(3) S. A. Forman and M. A. Peacock. — *The Amer. Min* , 1949, **34**, 441.
(4) H. C. F. Winckler. — *Struktur und Eigenschaften der Krystalle.* Springer-Verlag, Berlin, 1950.

Troisième partie

Remarques sur la mobilité du cuivre.

(1) N. W. Buerger. — *Econom. Geol.*, 1941, **26**, 19.

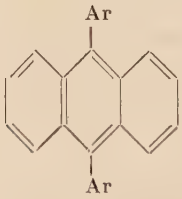
ÉTUDE DANS LA SÉRIE DU BIS(PHÉNYLÉTHYNYL)-9,10 ANTHRACÈNE TRANSPOSITIONS TRANSANNULAIRES [1]

Par Guy RIO

INTRODUCTION

L'étude des composés anthracéniques fut entreprise par Ch. Dufraisse et ses élèves à la suite de la découverte de la double propriété que présente le diphényl-9,10 anthracène, I. Il s'agit, d'une part, de la fixation, à la lumière, d'une molécule d'oxygène par molécule de ce corps, et, d'autre part, de la décomposition thermique du photoxyde formé en ses deux constituants initiaux. L'influence, sur ces deux propriétés, des substituants autres que le phényle, découle de leur nature; le rendement en oxygène produit par la décomposition, notamment, n'est élevé que si les mésosubstituants sont des aryles. A l'origine de ce travail, je me proposai de voir ce qu'il adviendrait de ces propriétés par introduction de chaînes latérales comportant des liaisons multiples ou des fonctions qui dérivent facilement de ces dernières. Mais la synthèse de ces composés et des déterminations de structures me contraignirent à suspendre l'étude proprement photochimique, qui sera reprise ultérieurement.

La liaison acétylénique fut tout d'abord envisagée et, par raison de commodité et de simplification des réactions, le radical phényle lui fut adjoint. Un hydrocarbure diacétylénique, le bis(phényléthynyl)-9,10 anthracène, II, fut préparé. J'obtins ensuite par des réactions simples de saturation, partielle ou totale, des triples liaisons, un certain nombre de dérivés d'hydrogénation, de bromuration, d'hydratation et d'oxydation de cet hydrocarbure.



I $Ar = C_6H_5$

II $Ar = C \equiv C - C_6H_5$

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, le 30 avril 1953

Ann. de Chim., 12e série, t. 9 (Mars-Avril 1954).

Dans la poursuite de ce travail, je me suis heurté, à mes dépens, aux complications d'un phénomène encore relativement peu connu en série anthracénique. Il s'agit des transpositions transannulaires, que j'ai observées en traitant certains diquinols par des réactifs acides. Ces diquinols, qui sont des dérivés dihydroxydihydroanthracéniques, ont conduit dans ces conditions à des produits de transposition à structure complètement aromatique. Il est remarquable que je n'ai pas observé de transposition en sens inverse, c'est-à-dire d'un composé à noyau aromatique en un dérivé du dihydroanthracène. Cette grande tendance à « l'aromatisation » du noyau méso, due certainement à une augmentation de stabilité du système, se manifeste nettement dans le cas du diquinol diacétylénique dont dérive l'hydrocarbure ci-dessus ; en effet, la formation de produits de transposition, par action de l'acide chlorhydrique sur ce diquinol, est très rapide, et même exothermique.

En plus de ce diquinol diacétylénique, j'ai préparé des diquinols qui en dérivent, du moins théoriquement, par hydrogénation progressive d'une ou des deux triples liaisons, c'est-à-dire possédant des liaisons acétyléniques, éthyléniques ou saturées. J'ai constaté que, parmi ces liaisons, certaines semblent plus particulièrement favoriser les transpositions.

Examinons d'abord un exemple où je n'ai pas observé de transposition. C'est celui de la liaison éthylénique ; ainsi le distyryl-9,10 anthracène se forme normalement par la réaction, habituelle chez les acènes, de réduction du diquinol correspondant par un mélange d'acide acétique et d'iodure alcalin. La double liaison associée au phényle dans le radical styryle se comporte donc comme un substituant arylique.

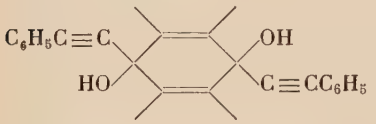
Les transpositions se sont manifestées avec les deux autres types de liaisons, la simple et la triple. Le diquinol III, correspondant au premier type, subit une double déshydratation en milieu acide, et donne un hydrocarbure dont les propriétés me permirent d'écarter immédiatement la formule symétrique que l'on aurait pu lui attribuer. Il s'agit en effet du styryl-9(phényl-2″ éthyl)-10 anthracène, IV.

(III)

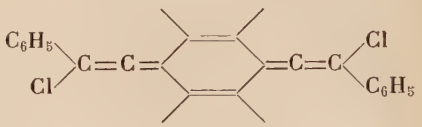
$$\xrightarrow{-2H_2O} C_6H_5CH=CH-A-CH_2-CH_2C_6H_5 \quad (IV)\ (*)$$

(*) — A — représente le diradical anthranylène (ou anthrylène-9,10).

La réaction de l'acide chlorhydrique sur le corps possédant le second type de liaison, le diquinol diacétylénique, V, présente une complication car deux formules isomères, *a priori* vraisemblables l'une et l'autre, furent envisagées successivement pour les deux produits isomères obtenus. La première formule, VI, résulte de deux migrations anionotropiques 1, 3, se produisant symétriquement sur les deux chaînes, et qui sont analogues à celle que l'on constate chez les alcools α-acétyléniques, notamment les triarylpropynols. Cette formule diallénique permettait d'interpréter un certain nombre de propriétés de ces corps, mais j'ai dû l'abandonner car elle était en désaccord avec d'autres. La seconde formule, qui explique simplement tous les faits expérimentaux, est celle du dichlorostyryl-9 phényléthynyl-10 anthracène, VII.



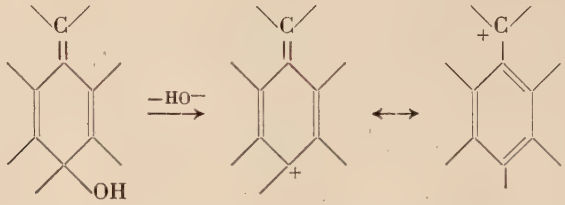
V



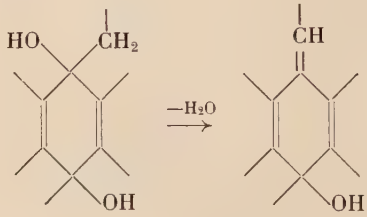
VI

$$C_6H_5CCl = CCl - A - C \equiv CC_6H_5 \quad \text{(VII)}$$

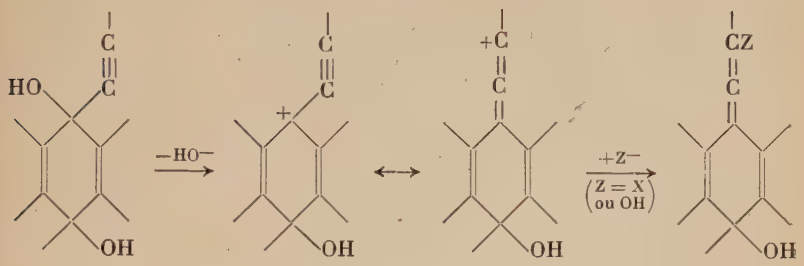
Les mécanismes que je propose pour ces réactions comprennent tous deux, comme réaction essentielle, une transposition anionotropique transannulaire, 1, 5 :



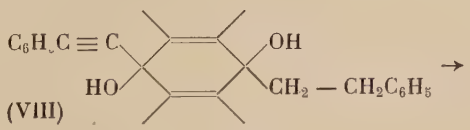
Suivant le cas, la charge est éliminée sous forme de proton ou neutralisée par un anion (halogène). Cette transposition est précédée par une réaction particulière au degré de saturation de la liaison. Si la chaîne latérale est saturée, il y a d'abord déshydratation d'une fonction alcool tertiaire :



Si elle est acétylénique, c'est une première migration 1,3, qui n'intéresse qu'une seule chaîne latérale :



C'est à une transposition transannulaire que doit être rapportée la réduction irrégulière du diquinol mixte, VIII, intermédiaire entre les deux précédents, puisqu'il possède les deux types de liaison, simple et triple. Cet exemple permet de se rendre compte des aptitudes respectives des liaisons ci-dessus pour ce genre de réactions anormales. La réduction du diquinol, avec le réactif ioduré, donne, en plus de l'hydrocarbure mixte correspondant, IX, qui est le produit normal, une cétone, X, dont le carbonyle se trouve sur la chaîne latérale qui était primitivement acétylénique. La chaîne saturée n'étant pas modifiée, la triple liaison apparaît donc plus sensible aux transpositions. Cette prépondérance doit être attribuée à la migration 1, 3, qui semble se produire très facilement en série anthracénique puisque l'acide acétique suffit, alors qu'il faut un acide minéral pour isomériser les triarylpropynols.



(IX) $C_6H_5C \equiv C - A - CH_2 - CH_2C_6H_5$
$+ C_6H_5CO - CH_2 - A - CH_2 - CH_2C_6H_5$ (X)

Ces transpositions m'ont obligé à procéder à des contrôles multiples des structures proposées, et en particulier à préparer un certain nombre de composés par plusieurs méthodes. Ainsi, la connaissance précise de la constitution de la dicétone, provenant de l'hydratation complète de l'hydrocarbure diacétylénique II, m'était nécessaire pour établir la réalité de la transposition transannulaire qui se produit lors de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le diquinol correspondant, V. L'obtention de cette dicétone à partir de l'acide anthracène-

dicarboxylique-9,10 constitue une première preuve pour la formule d'un bis(phénylacétyl)-9,10 anthracène, XI. Une seconde preuve fut la préparation de l'isomère de XI, le diphénacyl-9,10 anthracène, XII, à partir du bis(chlorométhyl)-9,10 anthracène, XIII, dont je vérifiai la structure par la préparation de quelques dérivés.

(XI) $C_6H_5CH_2 - CO - A - CO - CH_2C_6H_5$

$C_6H_5CO - CH_2 - A - CH_2 - COC_6H_5$ (XII) $ClCH_2 - A - CH_2Cl$ (XIII)

Enfin, une étude spectrographique, dans l'ultraviolet, est venue fournir de nouveaux arguments à l'appui des constitutions admises, en particulier pour les produits formés par migration. De plus, elle apporte une contribution à la question de l'influence d'un certain nombre de fonctions simples sur le spectre anthracénique.

L'exposé de ces recherches est divisé en cinq parties :

Chapitre premier. — Le bis(phényléthynyl)-9,10 anthracène et ses dérivés d'addition simple.

Chapitre II. — Produits de transposition par les hydracides du dihydroxy-9,10 bis(phényléthynyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracène.

Chapitre III. — Composés à chaînes latérales saturées dérivés du bis(phényléthynyl)-9,10 anthracène et produits de transposition par les acides de diquinols apparentés.

Chapitre IV. — Diphénacyl-9,10 anthracène et composés apparentés.

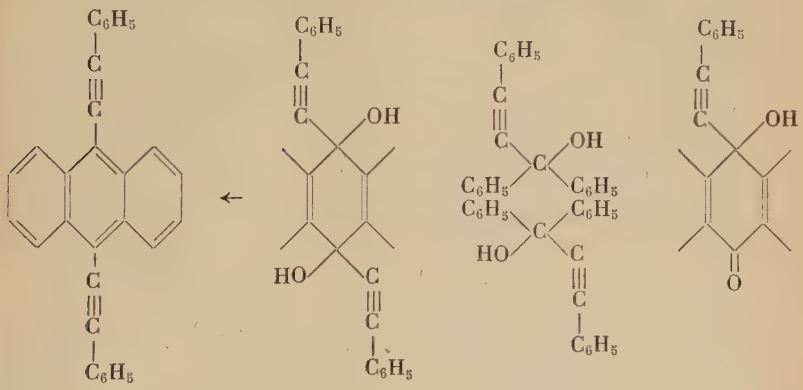
Chapitre V. — Spectres d'absorption dans l'ultraviolet de composés possédant le squelette du bis(phényl-2′ éthyl)-9,10 anthracène.

CHAPITRE PREMIER

LE BIS(PHÉNYLÉTHYNYL)-9.10 ANTHRACÈNE ET SES DÉRIVÉS D'ADDITION SIMPLE

L'étude de cet hydrocarbure, II, se rattache à celle des alcools α-acétyléniques triarylés, en particulier le triphénylpropynol, XIV, composés qui ont fait l'objet de longues recherches de Ch. Dufraisse et de ses collaborateurs. Il a été obtenu par la méthode générale de préparation des hydrocarbures anthracéniques mésodisubstitués, réduction du diquinol-9,10 correspondant, V. Ce dernier peut être

considéré comme provenant de la soudure de deux molécules de triphénylpropynol, XIV, avec mise en commun des deux phényles géminés ; un mode de raisonnement analogue fut utilisé par Ch. Dufraisse et A. Etienne pour prévoir la photoxydabilité du diphényl-9.10 anthracène (1). L'étude du comportement photochimique de l'hydrocarbure II, et de ses dérivés, est ainsi une suite logique des travaux concernant l'influence des substituants sur la photoxydation du noyau anthracénique (2) ; cette étude est en cours (3).



II V XIV XV

L'hydrocarbure diacétylénique II est un des représentants, assez peu nombreux, de la famille des acétyléniques disubstitués dérivés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Le diquinol V est préparé par réaction, sur l'anthraquinone, des dérivés magnésien ou lithien du phénylacétylène ; le lithien a permis d'obtenir également un intermédiaire, la phényléthynyl-10 oxanthrone, XV, que le dérivé sodé donne plus régulièrement. L'éthérification du diquinol V par les alcools éthylique et méthylique se fait plus rapidement que celle du diquinol correspondant au diphényl-9.10 anthracène (4).

La réduction du diquinol V par la méthode usuelle (iodure et hypophosphite alcalins en milieu acétique) (5), ne donne qu'un faible

---

(1) Ch. Dufraisse et A. Étienne, *C. R. Ac. S.*, 1935, **201**, 280.
(2) Voir notamment : Ch. Dufraisse et M. Gérard, *ibid.*, 1935, **201**, 428 ; Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *ibid.*, 1936, **203**, 327 ; A. Willemart, *ibid.*, 1936, **203**, 1372 et 1937, **205**, 866.
(3) Ch. Dufraisse, J. Mathieu et G. Rio, *ibid.*, 1948, **227**, 937.
(4) C. Pinazzi, *C. R. Ac. S.*, 1946, **223**, 1150.
(5) Ch. Dufraisse et R. Horclois, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 1894.

rendement en hydrocarbure II, car la réaction est complexe; il se forme deux autres composés, l'un jaune, l'autre orangé, qui sont en cours d'étude. Plusieurs tentatives d'amélioration de ce procédé ayant été infructueuses, on a eu recours à l'acide iodhydrique aqueux à température ambiante, réactif qui ne paraît pas avoir été utilisé sous cette forme pour de semblables réductions; la réaction, très rapide, donne un très bon rendement. L'hydrocarbure II est orangé, couleur notablement plus profonde que celle des autres hydrocarbures anthracéniques mésosubstitués, qui sont incolores ou faiblement jaunes. Sa fluorescence, verte, est d'une intensité comparable à celle de la fluorescéine ; en solution sulfocarbonique, où elle est très forte, la fluorescence est encore visible à la concentration de 10^{-7} g./cm^3 environ (0,1 mg. par litre), la dilution étant de $0{,}25.10^{-7}$ pour la fluorescéine (6).

Comme composé diacétylénique arylé, l'hydrocarbure II fixe normalement quatre atomes de brome par molécule, en formant un mélange de tétrabromures stéréoisomères, XVI, dont deux ont été isolés.

$$C_6H_5CBr = CBr - A - CBr = CBrC_6H_5 \text{ (XVI) (*).}$$

La saturation partielle, par l'hydrogène, des deux triples liaisons conduit théoriquement, entre autres composés, au distyryl-9.10anthracène XVII; en tant que composé diéthylénique, et tout comme les tétrabromures XVI d'ailleurs, cet hydrocarbure peut exister sous trois formes stéréoisomères : cis-cis, cis-trans et trans-trans (7). Effectivement trois composés possédant cette structure XVII ont été obtenus (8). L'un, XVII*a*, présente la double fusion ($F_{inst.}$ 194°-195° et 201°-202°) ; il a été préparé en hydrogénant le diacétylénique II, par catalyse (Ni Raney), ou par le couple zinc-cuivre en milieu alcoolique (9), à l'abri de la lumière. Un second isomère, XVII*b*, possède le même point de fusion instantanée, 201°-202°, que le précédent ; mais l'épreuve du mélange interdit la confusion des deux corps, et, d'ailleurs, le second n'a qu'un seul point de fusion; de plus, divers autres caractères accentuent la différenciation, solubilité moindre, fluorescence (plus intense, de couleur verte et non violette comme XVII*a*), données spectrales. On l'a préparé par hydrogénation, également avec le couple zinc-cuivre, et à l'abri de la lumière, soit des bis(halogénostyryl)-9.10 anthracènes, XVIII, soit du phényléthynyl-9

(6) Fierz-David, *Künstliche organische Farbstoffe*, 1926, p. 287.
(*) — A — représente le diradical anthranylène (ou anthrylène-9,10).
(7) N. P. Buu-Hoï et N. Hoan (*J. org. chem.*, 1951, **16**, 874) ont préparé le styryl-9 anthracène (deux isomères) et le styryl-9 méthyl-10 anthracène.
(8) G. Rio, *C. R. Ac. S.*, 1952, **235**, 964.
(9) F. Straus, *Liebigs Ann. Chem.*, 1905, **342**, 238.

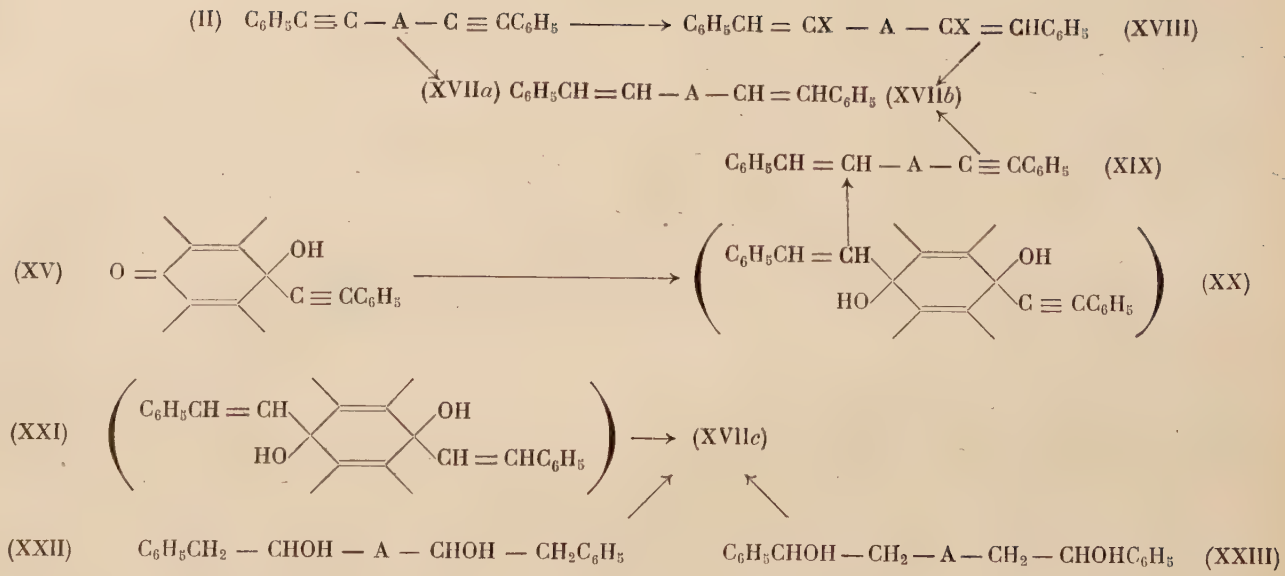
styryl-10 anthracène, XIX, composés qui vont être décrits maintenant.

L'hydrocarbure XIX a été obtenu, sous une seule des deux formes possibles, par réduction (IH aqueux) du diquinol correspondant, XX, que l'on n'a pu isoler, résultant lui-même du grignardage de la phényléthynyl-10 oxanthrone XV. Quant aux composés XVIII, ils ont été préparés par addition d'hydracides (BrH, IH), en solutions benzéniques anhydres, au diacétylénique II, chaque triple liaison ne fixant qu'une molécule d'hydracide. Le diiodhydrate peut également être obtenu en traitant le diquinol diacétylénique V par IH en solution benzénique ; il y a, intermédiairement, réduction en hydrocarbure II, réduction qui se fait de manière exclusive si on utilise IH en milieu aqueux. La détermination des positions des atomes d'halogènes dans les chaînes latérales de ces dihalohydrates XVIII n'a pas fait l'objet d'une étude spéciale ; on s'est borné à admettre que, conformément à une règle générale, le sens de la fixation des molécules d'hydracides sur les triples liaisons de II était le même que celui de l'eau ; or cette hydratation conduit à une dicétone de structure connue avec certitude, comme on le verra plus loin. Il semble que cette réaction constitue l'un des rares exemples d'addition d'hydracides à un diarylacétylène ; le tolane notamment, ne réagit pas, alors que le phénylacétylène fixe une molécule de BrH par triple liaison, en donnant l'α-bromostyrolène ([10]). La réactivité marquée de l'hydrocarbure II, où l'empêchement stérique devrait être plus important que chez le tolane, s'explique par l'effet directeur du noyau anthracénique ; cet effet sera discuté au sujet de l'hydratation de II.

Le troisième distyryl-9.10 anthracène, XVIIc, de $F_{inst.}$ 280°-281°, se forme par exposition à la lumière des solutions de l'un quelconque des deux autres isomères. Il a été préparé, d'une part, en faisant réagir le magnésien correspondant sur l'anthraquinone, puis en réduisant le diquinol formé, XXI ; le rendement est assez faible et le diquinol intermédiaire n'a pu être isolé. D'autre part, les diols isomères XXII et XXIII ont été déshydratés, le premier bien plus facilement que l'autre, en ce même hydrocarbure ; ces diols seront décrits à l'occasion des dicétones correspondantes, à partir desquelles ils ont été obtenus.

Les constitutions stéréochimiques ([11]) des trois isomères diéthyléniques XVII peuvent être déduites, avec toutes les réserves qui s'imposent ([12]), des méthodes de préparation et des propriétés respectives.

([10]) Ch. Dufraisse, *Ann. Chim.*, 1922, **17**, 133.
([11]) G. Rio, *C. R. Ac. S.*, 1952, **235**, 1308.
([12]) Ch. Dufraisse, *in* V. Grignard, *Traité de Chimie organique*, **1**, 1053.


(II) C6H5C≡C—A—C≡CC6H5
C6H5CH=CX—A—CX=CHC6H5 (XVIII)
(XVIIa) C6H5CH=CH—A—CH=CHC6H5 (XVIIb)
C6H5CH=CH—A—C≡CC6H5 (XIX)
(XV)
OH
C≡CC6H5
C6H5CH=CH
HO
OH
C≡CC6H5
(XX)
(XXI)
C6H5CH=CH
HO
OH
CH=CHC6H5
(XVIIc)
(XXII) C6H5CH2—CHOH—A—CHOH—CH2C6H5
C6H5CHOH—CH2—A—CH2—CHOHC6H5 (XXIII)

Le premier, XVII*a* ($F_{inst.}$ 194°-195° et 201°-202°), serait l'isomère cis-cis, en admettant ([9]) ([13]) que l'hydrogénation des acétyléniques en éthyléniques par le couple zinc-cuivre (ou par catalyse) est une cis-addition. Le dernier, XVII*c* ($F_{inst.}$ 280°-281°) serait trans-trans, car il a été obtenu à partir des deux autres, et parce qu'il se forme dans des conditions plus rudes. Le second, XVII*b* ($F_{inst.}$ 201°-202°) ne pourrait être alors que le cis-trans, ce qui amène à supposer que l'hydrocarbure acétylénique-éthylénique XIX doit posséder la configuration trans; cette dernière est rendue encore plus vraisemblable si on considère l'analogie des modes de formation de XIX et de l'isomère XVII*c* (réduction des diquinols correspondants).

L'étude des spectres, dans le visible et dans l'ultraviolet, des dérivés de l'hydrocarbure II, semble confirmer les allégations ci-dessus concernant la structure stéréochimique des distyryl-9,10 anthracènes XVII. En effet, on observe un effet bathochrome quand on passe de XVII*a* à XVII*b*, puis à XVII*c*. De plus, on constate que, par comparaison avec le spectre de l'anthracène non substitué, la forme du groupe de bandes le plus proche du visible est plus modifiée pour le composé XVII*c* que pour XVII*b*, et surtout que pour XVII*a*. Alors que cette partie du spectre de l'isomère XVII*a* est encore du type anthracénique, elle est, dans le cas de XVII*c*, remplacée par une bande unique, plus large, ce qui indique vraisemblablement une participation des chaînes latérales à la résonance anthracénique. Une telle participation n'ayant lieu, en principe, que pour un arrangement coplanaire des chaînes et du système tricyclique central, elle est certainement plus importante quand les chaînes latérales ont une configuration trans, pour laquelle l'empêchement stérique de planéité est le moins prononcé.

L'hydratation du diacétylénique II ([14]), par l'acide sulfurique dilué par l'acide acétique, conduit à une seule des trois dicétones isomères qui peuvent se former théoriquement. Ce composé, jaune pâle, est énolisable en solution de potasse méthylique, avec coloration rouge; la facile énolisation explique l'existence de deux hydrogènes mobiles, effectivement trouvés par la méthode de Zerewitinoff. Le sens de la fixation des deux molécules d'eau a été déterminé par une synthèse de cette dicétone : réaction du chlorure de benzylmagnésium sur le dichlorure de l'acide anthracènedicarboxylique-9.10, XXIV ([15]) (*); la dicétone est donc le bis(phénylacétyl)-9.10 anthracène XI.

([12]) J. H. Pinckard, B. Wille et L. Zechmeister, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1938.

([14]) G. Rio, *C. R. Ac. S.*, 1950, **231**, 781.

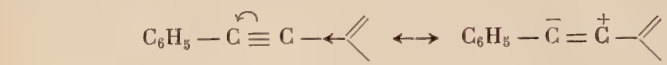
([16]) J. Mathieu, *Ann. Chim.*, 1945, **20**, 231 ; J. Rigaudy, *ibid.*, 1950, **5**, 444.

(*) De la même manière, le bromure de phénylmagnésium, réagissant sur le dichlorure XXIV, a donné le dibenzoyl-9,10 anthracène.

(II) $C_6H_5C\equiv C-A-C\equiv CC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH_2-CO-A-CO-CH_2C_6H_5$ (XI)

(XXIV) $ClCO-A-COCl + 2C_6H_5CH_2MgCl$

Il apparaît ainsi que le noyau anthracénique joue un rôle déterminant sur le sens de l'hydratation ; un exemple analogue est constitué par l'hydratation du phényléthynyl-2 naphtalène, qui donne exclusivement le phénylacétyl-2 naphtalène ([16]). Il est probable que la forte densité électronique au niveau des atomes de carbone 9 et 10 crée un effet inducteur positif, + I, qui tend à polariser la triple liaison de telle sorte que l'hydroxyle soit le plus proche du noyau anthracénique :



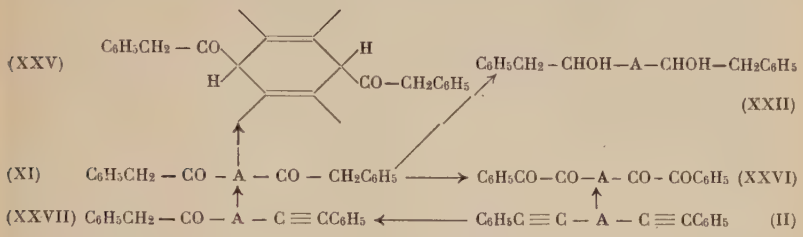
Les solutions alcooliques de l'énolate alcalin de la dicétone XI s'autoxydent à l'air, en donnant de l'anthraquinone. On obtient également de l'anthraquinone en essayant de dégrader la dicétone XI par la réaction de Schmidt, à l'aide d'une technique modifiée ([17]). La synthèse ci-dessus, ainsi que les essais infructueux d'oximation et de réaction de la dinitro-2,4 phénylhydrazine, montrent que les carbonyles sont peu réactifs, comme ceux des autres cétones de ce type. L'hydrogénation catalytique (nickel de Raney à température et pression normales) est également sans action. L'amalgame d'aluminium, réducteur neutre, fixe de l'hydrogène, non sur les carbonyles, mais sur les sommets méso ; il se forme le mésodihydrure de la dicétone, ou bis(phénylacétyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène, XXV, dont la structure est confirmée par l'énolisation et par le spectre U.-V., qui est du type benzénique. Le bis(hydroxy-1′phényl-2′éthyl)-9.10 anthracène, XXII, a été obtenu par réduction de la dicétone XI par AlH_4Li. Il est déshydraté, par ClH en solution acétique, en distyryl-9.10 anthracène XVII*c*.

Si les carbonyles de la dicétone XI sont peu réactifs, ses méthylènes, par contre, sont oxydés facilement par SeO_2 en milieu acétique. Il se forme une tétracétone, de couleur jaune-orangé, le bis(phénylglyoxylyl)-9.10 anthracène, XXVI. On obtient également ce composé en oxydant le diacétylénique II par MnO_4K en milieu acétonique, dans certaines conditions. Cette oxydation d'acétylénique, qui donne habituellement des acides, est ici limitée à la formation d'α-dicétone ; elle est relativement peu répandue : oxydation du dinitro-2.2′tolane

---

([16]) P. Ruggli et M. Reinert, *Helv. chim. acta*, 1926, **9**, 67.
([17]) P. A. S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 320.

en dinitro-2.2′ benzile ([18]) (le tolane donne de l'acide benzoïque), des butynediols-1.4 tétrasubstitués en dihydroxydicétones correspondantes ([19]) (les autres butynediols-1.4, moins substitués, donnent des α-hydroxyacides). Il est possible que l'encombrement stérique des α-dicétones formées empêche leur scission ultérieure.



Si on cherche à hydrater incomplètement l'hydrocarbure II (durée de chauffage plus courte), on obtient une monocétone acétylénique, le phénylacétyl-9 phényléthynyl-10 anthracène, XXVII, à côté du produit initial et de la dicétone XI, difficiles à éliminer, surtout cette dernière, même par chromatographie. Cette monocétone est jaune, forme un énolate jaune-orangé avec la potasse méthylique et possède un hydrogène mobile; elle donne bien la dicétone XI par hydratation complète, ce qui confirme la formule XXVII. Les trois corps cétoniques XI, XXVI et XXVII donnent des solutions non fluorescentes (*).

Partie expérimentale.

Phényléthynyl-10 oxanthrone, XV, $C_{22}H_{14}O_2$. — Ce composé a été préparé par action, sur l'anthraquinone, soit du phényléthynylsodium, soit du phényléthynyllithium.

a) Le dérivé sodé, obtenu à partir de 12 g. de Na en fils et de 120 cm³ de phénylacétylène dilué par 120 cm³ d'éther anhydre, est chauffé pendant 90 minutes, en agitant, avec 40 g. d'anthraquinone et 80 cm³ d'éther anhydre. Après décomposition par l'eau glacée, lavages à l'éthanol et à l'éther, élimination de l'excès d'anthraquinone par

([18]) A. Kliegl et K. Haas, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1911, **44**, 1209.
([19]) G. Dupont, R. Dulou et D. Lefort, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1029.
(*) Des 11 mono- et polycétones à noyau méso aromatique qui ont été préparées, aucune ne s'est révélée fluorescente en lumière visible ; au contraire, les oximes de deux d'entre elles, ainsi que des alcools apparentés, sont tous fluorescents en solution.

$S_2O_4Na_2$ en milieu alcalin, on recristallise dans le xylène ; rendement 51 g. (85 o/o).

b) Le lithien est préparé suivant la technique de Wittig ([20]), qui consiste à débromhydrater le β-bromostyrolène par le phényllithium. La réaction du phényléthynyllithium sur l'anthraquinone donne un rendement moins bon (70 o/o) que le précédent si on opère sur de faibles quantités (5 g.) ; avec des quantités supérieures, on obtient, en plus, du diquinol diacétylénique, ce qui complique le procédé. A une solution de C_6H_5Li, obtenue avec 13 g. de C_6H_5Br et 1 g. de Li, dans 50 cm³ d'éther anhydre, on ajoute, par petites fractions, 5,2 g. de β-bromostyrolène, puis, quand la réaction est calmée, 5 g. d'anthraquinone et 100 cm³ de benzène sec. On agite, dans un flacon de 300 cm³ contenant des billes de verrre ([21]), pendant 30 minutes, puis traite à l'eau glacée ; le précipité, réuni au résidu d'évaporation de la liqueur-mère benzénique, est agité avec $S_2O_4Na_2$ en milieu sodique dilué. Rendement 5,5 g. (70 o/o).

Corps incolore (xylène), peu soluble dans l'éther ; $F_{inst.}$ 201°-202°.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,14 ; H, 4,55. — Tr. : C, 84,6 ; H, 4,55.

Dihydroxy-9.10 bis(phényléthynyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène, V, $C_{30}H_{20}O_2$. — On a fait réagir sur l'anthraquinone le bromomagnésien et le lithien du phénylacétylène ; la phényléthynyloxanthrone, XV, a été également grignardée.

a) On prépare le magnésien par double décomposition entre le phénylacétylène et le bromure d'éthylmagnésium. A 1,25 g. de magnésium, dissous dans 6 cm³ de bromure d'éthyle et 5 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 10 cm³ de phénylacétylène, puis on dilue par 20 cm³ de benzène anhydre. Après chauffage de quelques minutes à 55°, on verse la solution, refroidie, dans un flacon de 150 cm³ contenant des billes ; on introduit 2,5 g. d'anthraquinone, bouche et agite mécaniquement. Le mélange devient pâteux au bout de quelques heures, on ajoute alors du benzène anhydre pour réaliser une agitation convenable. Après environ 48 heures d'agitation, on hydrolyse sur glace en présence de $ClNH_4$ puis concentre à faible volume la solution organique. Le produit obtenu est recristallisé plusieurs fois dans le benzène ; on obtient plusieurs jets de diquinol pesant 3 g. environ (rendement 60 o/o). Il faut un assez grand nombre de recristallisations pour obtenir un point de fusion invariable, qui se situe à 169°-170° ; les derniers jets fondent vers 150° et doivent vraisemblablement contenir un second stéréoisomère du diquinol, qui n'a pas été recherché.

b) Le phényléthynyllithium est préparé comme ci-dessus, à partir de 2,8 g. de Li, 32 g. de C_6H_5Br et 80 cm³ d'éther anhydre, d'une

([20]) G. Wittig et H. Witt, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1474.
([21]) Ch. Dufraisse et A. Étienne, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 1042.

part, et de 19 g. de bromostyrolène d'autre part ; on ajoute 3,2 g. d'anthraquinone et 150 cm³ de benzène anhydre, et fait bouillir pendant 90 minutes environ. On verse sur glace, puis concentre à faible volume la solution benzénique ; la cristallisation, assez lente, donne environ 4,5 g. de diquinol (rendement 70 o/o). La purification nécessite plusieurs recristallisations dans le benzène ; comme dans le cas précédent, il doit se former un second stéréoisomère. Ce dernier a été isolé dans une préparation de phényléthynyloxanthrone, à l'aide de C_6H_5Li, en opérant sur une quantité supérieure à 5 g. d'anthraquinone. On a mis à profit la différence de solubilité des mono et diquinol dans l'éther ; le premier, peu soluble, s'est séparé facilement, et la solution éthérée a donné par évaporation un produit dont des recristallisations dans le xylène n'ont pu faire monter le point de fusion au-dessus de 155°-156°.

c) Le bromure de phényléthynylmagnésium, préparé à partir de 0,4 g. de Mg, 2 cm³ de C_2H_5Br, puis 4 cm³ de phénylacétylène, est mis en présence de 1,2 g. de XV. Après cinq heures d'agitation, on traite par la glace et $ClNH_4$, et obtient, par évaporation de l'éther, 1,35 g. de diquinol brut. On peut recristalliser dans le xylène, ce qui donne environ 1 g. de premier jet (rendement 65 o/o), mais ce produit est jaune et il ne se décolore qu'après plusieurs recristallisations dans le même solvant ; il vaut mieux utiliser l'éther qui donne un produit incolore. Après séchage, le diquinol fond à 169°-170° et il n'y a pas de dépression avec un échantillon obtenu à partir de l'anthraquinone.

Le diquinol est incolore, assez soluble dans l'éther et le benzène. Il se solvate dans l'éther (environ 2 molécules par molécule de diquinol), et les cristaux solvatés, bien transparents, s'effleurissent à l'air en devenant opaques. Recristallisé dans le dioxane, il fixe, par molécule, environ une molécule de ce solvant, qui n'a pu être éliminée par chauffage sous vide. Le diquinol $F_{inst.}$ 155°-156° n'est vraisemblablement pas une autre forme cristalline du produit $F_{inst.}$ 169°-170°, car le point de fusion n'est pas modifié par chauffage ; le mélange fond intermédiairement.

Anal. : Calc. o/o : C, 87,35 ; H, 4,89. — Tr. (isomère $F_{inst.}$ 169°-170°) : C, 87,7 ; H, 4,85 ; (isomère $F_{inst.}$ 155°-156°) : C, 87,1 et 87,55 ; H, 5,15 et 5,15.

Diéthoxy-9.10 bis(phényléthynyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène, $C_{34}H_{28}O_2$. — L'éthérification du diquinol se fait à l'aide d'éthanol contenant une trace d'acide sulfurique ; en présence d'acide chlorhydrique, cette réaction a lieu, mais seulement pour une faible part, la majeure partie du diquinol étant transformée en composés jaunes chlorés dont il sera question au chapitre II. — On traite 0,1 g. de diquinol par 0,5 cm³ d'éthanol contenant 1 ou 2 o/oo de SO_4H_2. On laisse

en contact environ 30 minutes, puis traite par de l'eau contenant un peu d'ammoniaque. Après lavages à l'eau et séchage, on lave avec un mélange éther-éther de pétrole, jusqu'à obtention d'un produit incolore ; rendement 75 mg. (65 o/o). Les solutions de lavage contiennent une résine jaune qu'on n'a pu faire cristalliser. Cristaux incolores (xylène), peu solubles dans l'éthanol, un peu plus dans l'éther et le benzène ; $F_{inst.}$ 218°-219°.

Anal. : Calc. o/o : C, 87,15 ; H, 6,02. — Tr. : C, 86,75 ; H, 6,05.

Diméthoxy-9.10 bis(phényléthynyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène, $C_{32}H_{24}O_2$. — On broie 0,1 g. de diquinol dans environ 0,5 cm³ de méthanol contenant à peu près 0,4 o/oo d'acide sulfurique ; il y a dissolution du diquinol puis précipitation du diéther ; on laisse 45 minutes, puis traite à l'ammoniaque. On opère comme dans le cas précédent ; rendement 80-85 mg. en produit lavé (75-85 o/o). Feuillets losangiques incolores (*n*-butanol), assez solubles dans l'éther et le méthanol, très solubles dans le benzène ; $F_{inst.}$ 141°-142°.

Anal. : Calc. o/o : C, 87,24 ; H, 5,49. — Tr. : C, 86,6 ; H, 5,45.

Bis(phényléthynyl)-9.10 anthracène, II ; $C_{30}H_{18}$. — La méthode classique de réduction des diquinols acéniques (iodure en milieu acétique, en présence d'hypophosphite) ne donne que 10 à 20 o/o de rendement. Les essais d'amélioration de ce dernier (dilution par de l'eau, du méthanol ou de l'éther) n'ont pas donné de résultats ; il se forme, en plus de cet hydrocarbure, deux composés difficiles à éliminer. D'autres procédés n'ont pas été plus encourageants : poudre de zinc et méthanol (rendement 20 o/o), poudre de magnésium et méthanol (sans action), couple zinc-cuivre et méthanol (réduction en distyryl-9.10 anthracène, rendement 20 o/o), trichlorure de titane en milieu acétonique (rendement 50 o/o). On a utilisé l'acide iodhydrique aqueux, à température ambiante : il est à noter que IH a déjà permis de réduire d'autres diquinols, mais à chaud, et en milieu acétique (voir notamment [22] et [23]). Dans le cas présent, la réduction est très rapide et le rendement très bon. Cette rapidité de réaction, à température ambiante, semble assez exceptionnelle en série anthracénique ; il faut en rapprocher le fait que le simple chauffage du diquinol, en milieu acétique, donne en quelques minutes un mélange contenant une proportion notable d'hydrocarbure. Ce dernier, qui additionne IH en milieu benzénique, ne réagit pas si l'hydracide est en solution aqueuse.

Dans une ampoule à décanter, on verse environ 60 cm³ d'eau et

---

([22]) G. M. Badger et R. S. Pearce, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2314.
([23]) W. Schlenk et E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 1928, **463**, 279.

10 cm³ d'éther, et ajoute un gramme de diquinol. Après addition de 5 cm³ de IH à 57 o/o, on agite pendant 20 secondes environ ; l'hydrocarbure apparaît sous forme de fins cristaux orangés. On introduit 30 cm³ de solution de SO_3HNa diluée au demi afin d'éliminer à la fois I_2 et IH. Après essorage, lavages à l'eau, puis à l'alcool, le rendement est presque quantitatif (0,9 g.). Aiguilles rouge-orangé (acétate d'amyle), peu solubles dans les solvants courants ; $F_{in-t.}$ 257°-258°.

Anal. : Calc. o/o : C, 95,21 ; H, 4,79. — Tr. : C, 95,5 ; H, 4,7,

Bis(dibromostyryl)-9.10 anthracène, XVI ; $C_{30}H_{18}Br_4$. — Du mélange de tétrabromures du diacétylénique, on a pu séparer deux isomères purs et un autre produit qui est vraisemblablement un troisième isomère ; on a entrevu, au microscope, les formes cristallines d'autres composés, qu'on n'a pas isolés. — On met 1,89 g. d'hydrocarbure II en suspension dans 10 cm³ de CCl_4 et ajoute, en agitant, 1,7 g. de brome pur dilué par 10 cm³ de CCl_4. Il y a un léger échauffement, et on refroidit sous un courant d'eau. Tout l'hydrocarbure disparaît en une ou deux minutes, et il est remplacé par un précipité jaune de dérivés bromés. On essore au bout de dix minutes, et lave au CS_2 jusqu'à obtention d'une liqueur de lavage à peu près incolore ; le résidu, après séchage, pèse 1,42 g. (rendement 40 o/o). Le filtrat, réuni au CS_2 de lavage, est évaporé à sec, sous vide, à température ambiante. Le résidu jaune brunâtre est lavé au CS_2, jusqu'à obtention d'un filtrat presque incolore ; le résidu pèse 0,63 g. (rendement 18 o/o). Le filtrat est à nouveau évaporé à sec ; le résidu, très soluble dans CS_2, est lavé à l'éther anhydre jusqu'à ce que le filtrat soit incolore ; le résidu est de 0,99 g. (rendement 28 o/o). On recommence l'évaporation à sec et l'épuisement à l'éther anhydre, qui donne 0,30 g. de résidu (rendement 8 o/o). Une dernière évaporation à sec, et des lavages par un mélange éther-éther de pétrole, conduisent à 0,03 g. de produit (rendement 1 o/o). Le rendement global est de 95 o/o.

— Le premier résidu (1,42 g.) est recristallisé deux fois dans l'orthodichlorobenzène ; très petits cristaux jaune clair, $F_{inst.}$ 378°-380° (bloc d'or), se décomposant rapidement par chauffage, surtout à partir de 350° environ, peu solubles dans les solvants courants.

Anal. : Calc. o/o : C, 51,61 ; H, 2,60 ; Br. 45,79. — Tr. : C, 51,6 ; H, 2,6 ; Br. 46,2.

— Le second résidu (0,63 g.) est recristallisé deux fois dans l'orthodichlorobenzène ; cristaux, à base hexagonale, notablement plus gros, d'un jaune plus intense et plus solubles que ceux du premier isomère ; $F_{inst.}$ 335°-337° (bloc d'or).

Anal. : Tr. o/o : C, 51,6 ; H, 2,7 ; Br, 46,1.

— Le troisième résidu (0,99 g.) est un mélange où l'examen microscopique décèle, à côté des cristaux du composé $F_{inst.}$ 335°-337°, au moins deux autres produits ; on n'a pu les séparer, même par chromatographie.

— Le quatrième résidu (0,30 g.) est recristallisé deux fois dans le tétrachloréthylène ; losanges plats, jaunes, assez solubles dans l'éther, $F_{inst.}$ 235°-236°.

Anal. : Tr. o/o : C, 51,4 ; H, 2,6 ; Br, 45,3.

Les tétrabromures sont déshalogénés par ébullition d'une suspension dans l'éthanol en présence de Zn en poudre, avec retour au diacétylénique II.

Distyryl-9.10 anthracènes, XVII, $C_{30}H_{22}$. — *Isomère* XVII*a* ($F_{inst.}$ 194°-195° et 201°-202°). — On prépare le couple zinc-cuivre, suivant la technique de F. Straus ([9]), avec 10 g. de Zn en poudre et une solution de 10 g. de SO_4Cu dans 70 cm³ d'eau. Après agitation pendant quelques secondes, la solution est décolorée et le zinc est devenu noir ; on le lave à l'eau, puis à l'éthanol. On ajoute 200 cm³ d'éthanol, 1 g. d'hydrocarbure II et porte à l'ébullition, à l'abri de la lumière, jusqu'à ce que la solution ne présente plus qu'une faible fluorescence verte, ce qui demande environ 17 heures de chauffage. Le mélange réactionnel, concentré à 50 cm³ environ, est additionné de 150 cm³ de *n*-propanol, puis filtré à chaud. On obtient, par essorage et concentration du filtrat, environ 0,8 g. de XVII*a* (80 o/o). On a également hydrogéné catalytiquement le diacétylénique, en présence de nickel de Raney et en milieu acétate d'éthyle, en l'absence de lumière ; on obtient le même distyryl-9,10 anthracène, identifié par le point de fusion du mélange. Prismes jaune clair (*n*-propanol), peu solubles dans l'éthanol froid, assez solubles dans le cyclohexane, le benzène et l'éther ; solutions jaune pâle, très peu fluorescentes (en violet). Le produit, après recristallisation dans le *n*-propanol, fond à 194°-195°, avec resolidification ; la seconde fusion a lieu à 201°-202°.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,20 ; H, 5,80. — Tr. : C, 94,5 et 93,9 ; H, 5,9 et 6,1.

Isomère XVII*b* ($F_{inst.}$ 201°-202°). — On l'a préparé, soit à partir des bis(halogénostyryl)-9,10 anthracènes, XVIII, soit à partir du phényléthynyl-9 styryl-10 anthracène, XIX.

a) Un essai de réduction catalytique de XVIII, en présence de Pd déposé sur CO_3Ca, et en milieu acétate d'éthyle, ayant échoué, on a eu recours au couple zinc-cuivre. A ce dernier, préparé avec 5 g. de Zn en poudre, on ajoute 200 cm³ d'éthanol et 0,2 g. de bis(bromostyryl)-9,10 anthracène et porte au reflux, à l'obscurité. Au bout de huit heures, on introduit de nouveau la même quantité de couple zinc-cuivre

et fait bouillir pendant six heures. Après filtration à chaud, concentration du filtrat jusqu'à 5 cm³ environ, le rendement est de 0,12 g. (80 o/o). La réduction du bis(iodostyryl)-9,10 anthracène se fait par le même procédé, avec un rendement comparable, et donne le même composé.

b) L'hydrogénation de XIX est réalisée par ébullition, pendant environ neuf heures, à l'obscurité, d'une suspension de 0,13 g. de cet hydrocarbure, dans 60 cm³ d'éthanol, en présence de couple zinc-cuivre préparé avec 5 g. de poudre de zinc. Après filtration, concentration à 20 cm³ environ, on obtient 0,1 g. d'un produit que l'on recristallise deux fois dans le *n*-propanol. Les aiguilles jaunes obtenues ne présentent pas d'abaissement du point de fusion en mélange avec le composé obtenu à partir des dihalohydrates XVIII. Les liqueurs-mères contiennent, en plus de cet hydrocarbure, un autre produit plus soluble, qui a été obtenu sous forme de petites aiguilles d'un jaune plus clair, et qui est en cours d'étude.

L'isomère XVII*b* est cristallisé en bâtonnets jaune verdâtre (*n*-propanol) peu solubles dans l'éthanol, assez solubles dans l'éther et le benzène, F_{inst} 201°-202° ; il y a abaissement vers 170° en mélange avec XVII*a*, et vers 193° en mélange avec XVII*c*. Le spectre étant intermédiaire entre ceux des deux autres isomères, XVII*a* et XVII*c*, on a cru bon de vérifier que XVII*b* a bien une individualité propre, et qu'il ne s'agit pas d'une association moléculaire de XVII*a* et XVII*c*. A cet effet, on a recristallisé dans le *n*-propanol un mélange à poids égaux de ces deux derniers composés ; on a constaté que les aiguilles jaune d'or de XVII*c* se déposent d'abord, puis les bâtonnets jaune clair de XVII*a*.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,20 ; H, 5,80. — Tr. : C, 93,9; H, 6,1.

Isomère XVII*c* ($F_{inst.}$ 280°-281°). — *a*) Les solutions éthérées ou sulfocarboniques diluées (jaune clair) des deux premiers isomères, exposées à la lumière, deviennent d'un jaune plus foncé ; on obtient, après évaporation, des aiguilles du troisième isomère, toujours accompagnées de résines en proportions variables.

b) L'hydrogénation du diacétylénique II, par chauffage prolongé de sa solution dans la potasse amylique, donne également le distyryl-9,10 anthracène XVII*c*.

c) On a préparé XVII*c* par réaction du bromure de β-styrylmagnésium sur l'anthraquinone, suivie de réduction du diquinol formé. Le magnésien est obtenu, en gros, suivant le procédé de Gilman ([24]), c'est-à-dire avec un important excès de métal ; les rendements n'ont

---

([24]). H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby et C. Boatner, *Rec. trav. chim. P. B.*, 1935, **54**, 584.

été acceptables qu'en utilisant un fort excès de magnésien par rapport à l'anthraquinone (quatre fois la quantité théorique d'halogénure). Il se forme, comme sous-produit, beaucoup de diphényl-1,4 butadiène ; afin d'éviter une séparation difficile du diquinol, on a réduit directement le produit de la réaction, et le diphényl-1,4 butadiène a pu être éliminé facilement du distyryl-9,10 anthracène beaucoup moins soluble.

On porte à l'ébullition, en agitant, un mélange de 14 g. de magnésium, quelques paillettes d'iode, 250 cm^3 d'éther anhydre et 50 cm^3 de β-bromostyrolène. La coloration brune due à l'iode disparaît assez rapidement, puis la coloration brune du magnésien apparaît. On supprime alors le chauffage et le reflux de l'éther persiste pendant 30 minutes environ ; quand celui-ci se ralentit, on chauffe à l'ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement, 10 g. d'anthraquinone et 250 cm^3 de xylène sec sont introduits. On porte au reflux pendant huit heures, en agitant mécaniquement. Après hydrolyse, on élimine l'anthraquinone qui n'a pas réagi à l'aide de $S_2O_4Na_2$ en milieu alcalin. Le résidu d'évaporation de la solution organique est chauffé pendant une heure avec 20 g. de IK, 20 g. de PO_2H_2Na et 200 cm^3 d'acide acétique. On essore à chaud l'hydrocarbure formé puis lave à l'acide acétique, à l'eau, à l'éthanol et à l'éther ; rendement : 5 g. (27 o/o). Le filtrat laisse précipiter par refroidissement une masse brunâtre constituée surtout par du diphényl-1,4 butadiène ; cet hydrocarbure souille le composé anthracénique si on laisse refroidir le mélange après réduction.

d) La déshydratation du bis(hydroxy-1′ phényl-2′ éthyl)-9,10 anthracène, XXII, peut être réalisée facilement par dissolution dans l'acide acétique et addition, à température ambiante, d'acide chlorhydrique aqueux concentré. Le composé XVII*c* précipite avec un bon rendement (70 o/o) ; on observe la formation de petites quantités d'autres composés, qu'on n'a pas isolés. Avec le même mélange, le diol isomère, bis(hydroxy-2′ phényl-2′ éthyl)-9,10 anthracène, XXIII, ne se déshydrate qu'à chaud ; le rendement est beaucoup moins bon car il y a une résinification notable.

L'isomère XVII*c* est cristallisé en aiguilles jaunes (xylène), sublimables, peu solubles dans l'éthanol, l'éther, le benzène à température ordinaire, solubles à chaud dans le benzène et mieux dans le xylène ; solutions jaunes, un peu fluorescentes en vert ; $F_{inst.}$ 280°-281°.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,20 ; H, 5,80. — Tr. : C, 93,7 ; H, 6,1.

Bis(bromostyryl)-9,10 anthracène, XVIII (X = Br) ; $C_{30}H_{20}Br_2$. — On met en contact, à température ambiante, et à l'abri de la lumière, 1 g. de diacétylénique II et 100 cm^3 de benzène sec saturé de gaz bromhydrique. Au bout de huit jours, tout le produit initial a dis-

paru, et il est remplacé par un précipité jaune de cristaux assez volumineux. On essore, lave à l'éther et obtient 0,63 g. de dibromhydrate (45 o/o). Le filtrat, lavé au bicarbonate, est évaporé à sec sous vide sans chauffer ; le résidu, à peu près totalement amorphe, est abandonné avec un peu d'éther, qui le laisse cristallisé après évaporation. On lave à l'éther additionné d'éther de pétrole (rendement : 0,65 g. soit 45 o/o). Le premier jet est pur, le second est recristallisé dans le xylène et fournit 0,39 g. de produit pur ; les liqueurs-mères contiennent, en plus de ce corps, un autre produit (probablement isomère), cristallisé en fines aiguilles, et qu'on n'a pas isolé à l'état pur. Le dibromhydrate, jaune pâle (xylène), est peu soluble dans l'éther et le benzène ; $F_{inst.}$ 274°-275°. Chauffé, en suspension dans l'éthanol, avec de la poudre de zinc, il donne un produit amorphe exempt de brome. Le dibromhydrate n'a pu être hydrolysé par chauffage en milieu acétique en présence d'acide sulfurique. On n'a pas réussi non plus à remplacer les atomes de Br par des méthoxyles par action modérée de CH_3ONa ; par chauffage à plus haute température, il se forme le diacétylénique, obtenu aussi avec la potasse amylique.

Anal. : Calc. o/o : C, 66,69 ; H, 3,73 ; Br, 29,58. — Tr. : C, 66,85 ; H, 3,75 ; Br, 29,5.

Bis(iodostyryl)-9,10 anthracène, XVIII (X = I) ; $C_{30}H_{20}I_2$. — On fait réagir, à température ordinaire et à l'abri de la lumière, environ 65 cm³ de benzène anhydre saturé de gaz iodhydrique sur 0,5 g. de diquinol V. Après 5 minutes de contact, on agite avec du bisulfite de sodium dilué, évapore à sec à température ambiante sous vide et lave le résidu avec le mélange éther-éther de pétrole ; rendement : 0,65 g. (80 o/o). Les solutions de lavage contiennent un peu d'un produit cristallisé en très fines aiguilles, et qu'on a pas isolé. La technique et le rendement sont identiques quand on utilise l'hydrocarbure au lieu du diquinol. Cristaux jaunes (benzène), peu solubles dans l'éther et le benzène ; $F_{inst.}$ 271°-274° (avec décomposition). Tout comme l'analogue dibromé, le diiodhydrate est transformé par le zinc en poudre et l'éthanol en un produit jaune pâle amorphe, exempt d'iode.

Anal. : Calc. o/o : C, 56,80 ; H, 3,18 ; I, 40,02. — Tr. : C, 56,4 ; H, 3,3 ; I, 40,2.

Phénylétynyl-9 styryl-10 anthracène, XIX, $C_{30}H_{20}$. — Le bromure de β-styrylmagnésium, obtenu comme dans la préparation de XVII*c*, à partir de 3,45 g. de Mg, 6,15 cm³ de β-bromostyrolène et 10 cm³ d'éther, est siphonné à travers un tube muni de coton (afin d'éliminer le gros excès de métal). On ajoute, en plusieurs fois, 2,5 g. de XV. On tiédit (légère ébullition) en agitant pendant une heure, puis agite sans chauffer pendant deux heures. Après hydro-

lyse sur glace additionnée de $ClNH_4$, la solution éthérée est traitée par IH de manière à réduire directement, sans l'isoler, le diquinol qu'elle contient (mélangé à beaucoup de diphényl-1,4 butadiène). On ajoute 20 cm³ de IH aqueux et 200 cm³ d'eau, agite quelques secondes, puis élimine l'iode et l'excès de réducteur par SO_3HNa. La suspension d'hydrocarbure est lavée plusieurs fois à l'eau, essorée et lavée à l'éthanol. Rendement : 1,5 g. (50 o/o). Prismes orangés (anhydride acétique), $F_{inst.}$ 231°-232°, peu solubles dans l'éthanol, l'acide acétique, un peu plus dans l'éther, assez solubles dans le benzène à froid, et dans l'anhydride acétique à chaud ; solutions jaunes fortement fluorescentes en vert.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,70 ; H, 5,30. — Tr. : C, 94,7 ; H, 5,5.

Bis(phénylacétyl)-9,10 anthracène, XI, $C_{30}H_{22}O_2$. — *a*) On met en suspension 1 g. de II, bien pulvérisé, dans 100 cm³ environ d'acide acétique bouillant, puis on ajoute lentement 5 cm³ d'acide sulfurique pur dilué par 25 cm³ d'acide acétique. On chauffe au reflux pendant environ 15 minutes ; la fluorescence verte disparaît presque complètement. On verse sur glace, puis le précipité formé est essoré après plusieurs heures de repos et lavé avec CO_3HNa. Rendement après lavages et recristallisation (xylène) : 0,9 g. (80 o/o) ; $F_{inst.}$ 209°-210°.

b) Le chlorure de benzylmagnésium ne donne pas de dicétimine avec le dicyano-9.10 anthracène, contrairement au phényllithium ([25]) ; le produit anormal obtenu est en cours d'étude. On a été ainsi conduit à employer le dichlorure du diacide correspondant, XXIV. On sait que la préparation des cétones à partir des chlorures d'acides utilise généralement des dérivés organozinciques ou organocadmiens. On a eu cependant recours au magnésien car l'emploi des zincique et cadmien benzyliques ([26]) ne semble pas présenter d'avantages sur celui du magnésien ([27]) (il y a souvent, dans les trois cas, formation de produits de transposition). — Le chlorure de benzyl-magnésium, préparé à partir de 0,83 cm³ de chlorure de benzyle et 0,16 g. de Mg, est introduit dans une suspension de 0,1 g. de dichlorure de l'acide anthracènedicarboxylique-9.10, XXIV, dans 100 cm³ d'éther sec. On agite mécaniquement pendant 15 minutes environ, à température ordinaire puis hydrolyse sur glace en présence de ClH, lave la solution éthérée avec CO_3HNa (très peu de diacide n'a pas réagi), puis à l'eau. Après évaporation à sec de la solution, on triture le résidu avec un peu d'éther additionné d'éther de pétrole, essore et lave avec ce mélange. Rendement 0,04 g. (30 o/o) ; $F_{inst.}$ 207°-208°, pas d'abaisse-

([25]) Ch. Dufraisse et J. Mathieu, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 302.
([26]) H. Gilman et J. F. Nelson, *Rec. trav. chim. P. B.*, 1936, **55**, 518 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 741.
([27]) H. Gilman et J. E. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 345 ; P. R. Austin et J. R. Johnson, *ibid.*, 1932, **54**, 647.

ment en mélange avec la dicétone formée par hydratation du diacétylénique.

Cristaux jaune pâle, $F_{inst.}$ 209°-210°, peu solubles dans l'éthanol, un peu plus dans l'éther, le benzène et le xylène ; solutions non fluorescentes.

Anal. : Calc. o/o : C, 86,93 ; H, 5,35 ; H mobile, 0,49. — Tr. : C, 86,8 ; H, 5,5 ; H mobile, 0,49.

La dicétone, peu soluble dans le méthanol, se dissout en présence de potasse, en donnant des solutions rouges. A l'air, celles-ci laissent précipiter de l'anthraquinone, formée par autoxydation ; ce composé, isolé d'ailleurs avec un bon rendement, a été identifié par l'épreuve du point de fusion du mélange.

Les réactions habituelles du carbonyle ont été négatives :

— oximation : deux heures de chauffage, à 110°-120°, en tube scellé sous vide, avec ClH, NH_2OH et NaOH en solution dans l'éthanol ; ou dix heures de reflux dans la pyridine, en présence de ClH, NH_2OH ;

— réaction de la dinitro-2.4 phénylhydrazine : trente minutes de reflux de la solution éthylique en présence de SO_4H_2, puis quelques jours de contact à température ambiante ;

— réaction de $C_6H_5CH_2MgCl$: une heure d'ébullition de la solution éthérée.

La réaction de Schmidt aurait dû donner le bis(phénylacétamido)-9.10 anthracène. On a utilisé l'azoture de sodium dans l'acide trichloracétique ([17]). Suivant la durée de chauffage, on a obtenu, soit des mélanges de dicétone initiale, d'un corps incolore cristallisant en grandes plaques (qu'on n'a pas obtenu à l'état pur) et d'anthraquinone, soit des mélanges de ces deux derniers corps, soit uniquement de l'anthraquinone, $F_{inst.}$ 284°-285°.

Dibenzoyl-9.10 anthracène, $C_{28}H_{18}O_2$. — Dans les mêmes conditions que plus haut, le bromure de phénylmagnésium transforme le dichlorure de diacide, XXIV, en dibenzoyl-9.10 anthracène ([28]), identifié par l'épreuve du mélange. Le rendement est faible (20 o/o), mais on ne s'est pas attaché à l'améliorer, car cette réaction ne constitue qu'une simple confirmation, par analogie, de la synthèse de la dicétone XI.

Bis(phénylacétyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène, XXV, $C_{30}H_{24}O_2$. — On met en suspension 0,5 g. de dicétone XI dans 100 cm³ d'éthanol additionné de 10 cm³ d'eau, et ajoute un gros excès d'amalgame d'aluminium préparé extemporanément à partir de 10 g. de Al en

([28]) J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1282.

poudre. On porte au reflux pendant quatre heures, puis dilue par de l'eau, et extrait deux fois à l'éther. Rendement : 0,45 g. (90 o/o). Aiguilles incolores (éthanol), F_{inst} 115°-116°, assez solubles dans l'éthanol et l'éther, peu solubles dans l'éther de pétrole ; solutions non fluorescentes.

Anal. : Calc. o/o : C, 86,50 ; H, 5,80 ; H mobile, 0,48. — Tr. : C, 86,4 ; H, 5,9 ; H mobile 0,37 (à chaud).

Les solutions dans le méthanol, incolores, se colorent en jaune par addition de potasse, ce qui indique une énolisation. Le spectre d'absorption ultraviolet est bien du type dihydroanthracénique. Maxima (et log ε) : XXV (éthanol) 2 520 Å (3,34), 2 575 (3,23), 2 635 (3,18) ; dihydro-9.10 anthracène ([29]) : 2 650 (3,05), 2 700 (3,05).

Bis(hydroxy-1′phényl-2′éthyl)-9.10 anthracène, XXII, $C_{30}H_{26}O_2$. — Ce diol a été obtenu par réduction de la dicétone XI par AlH_4Li. Avec BH_4K, la réduction est lente ; on est conduit à opérer à chaud, par suite de la faible solubilité de XI dans le méthanol utilisé comme solvant. On isole très peu de diol et une quantité importante d'anthraquinone, formée par autoxydation. La cause de celle-ci doit être l'alcalinité du milieu (due à la décomposition rapide de BH_4K), qui énolise la dicétone ; l'énolisation est d'ailleurs rendue perceptible par la coloration orangée que prend la solution. A température ordinaire, il n'y a pas d'autoxydation, mais on obtient un composé incolore, différent du diol attendu, et qu'on n'a pas étudié. Dans le cas de AlH_4Li, si on utilise un défaut d'éther pour dissoudre la dicétone, le complexe métallique du diol formé, peu soluble, enrobe les cristaux de corps inital. Celui-ci ne se dissout que lentement, et là encore l'alcalinité du milieu provoque une énolisation (l'insoluble prend une couleur rouge rosé, qui est vraisemblablement la couleur de l'énolate), d'où autoxydation et formation d'anthraquinone. Une faible part seulement de la dicétone est réduite en diol, qu'on ne peut d'ailleurs faire cristalliser. On élimine totalement l'autoxydation en dissolvant complètement la dicétone, au préalable, dans l'éther.

On dissout à chaud 0,14 g. de XI dans 250 cm³ d'éther anhydre, refroidit par de la glace et ajoute, par petites portions, en quelques minutes, 0,13 g. de AlH_4Li en poudre. La solution, initialement jaune pâle et non fluorescente, devient fluorescente en violet et un précipité jaune verdâtre apparaît. On laisse une heure en contact, le mélange revenant à la température ambiante. On hydrolyse à l'aide d'éther saturé d'eau, puis on ajoute de l'eau et finalement de l'acide sulfurique à 10 o/o. La solution éthérée est lavée à l'eau, à CO_3HNa,

([29]) I. Gillet, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 1135.

puis traitée à $S_2O_4Na_2$ en milieu alcalin ; on n'observe pas de coloration rouge, caractéristique de la présence de l'anthraquinone. Après lavages à l'eau, on chasse l'éther sous vide, à température ordinaire, car le diol ne cristallise pas si on chauffe pendant l'évaporation. Néanmoins, même en opérant à température ambiante, la résine obtenue ne cristallise pas d'elle-même ; il faut la triturer avec du méthanol, et les cristaux n'apparaissent qu'au bout d'une journée ou deux. Rendement : 0,085 à 0,09 g. (60-65 o/o) après lavages au méthanol à 80 o/o. Bâtonnets jaune pâle, contenant du méthanol (à peu près 10 o/o de perte par séchage sous vide à 120°). $F_{inst.}$ vers 90° (solvaté), 151°-152° (désolvaté) ; soluble dans l'éther, moins dans le méthanol ; solutions assez fortement fluorescentes en violet.

Anal. : Calc. o/o : C, 86,09 ; H, 6,26. — Tr. : C, 85,7 ; H, 6,2.

Phénylacétyl-9 phényléthynyl-10 anthracène, XXVII, $C_{30}H_{20}O$. — Si on interrompt la réaction d'hydratation de II, par SO_4H_2 en milieu acétique, avant que la fluorescence verte de la solution ne soit disparue, on obtient un produit jaune, fluorescent en vert. Ce produit semble unique au microscope (cristallisation par chaud et froid, ou par évaporation de solutions éthérées) ; il est néanmoins impur, comme le montrent les analyses (défaut de 1 à 2 o/o sur la teneur en C, présence de 1,5 atomes d'H mobile au lieu de 1). Il a fallu procéder à deux chromatographies successives, qui ont montré qu'il s'agissait d'un mélange de corps initial, de monocétone XXVII et de dicétone XI. La séparation des deux cétones est assez difficile, car les deux substances, qui ne sont pas fluorescentes, se fixent sur l'alumine avec à peu près la même coloration jaune-orangé, et leurs vitesses d'élution sont peu différentes.

On dissout à l'ébullition 1,3 g. de II dans 1 000 cm³ d'acide acétique, ajoute 10 cm³ de SO_4H_2 pur et fait bouillir pendant une minute environ. La fluorescence verte diminue notablement d'intensité, et la couleur, de jaune foncé, passe au jaune un peu noirâtre. On verse sur glace, laisse reposer, essore et lave à l'eau. Rendement après deux recristallisations (*n*-butanol) : 0,8 g. (75 o/o), $F_{inst.}$ 191°-192°. On dissout 0,42 g. de ce produit dans 350 cm³ de cyclohexane, et la solution est passée à travers une colonne de 70 g. d'alumine ; on observe trois zones qui sont, de bas en haut, respectivement de couleurs jaune, orangée et brune. On élue d'abord par un mélange cyclohexane-benzène (1 : 1), et obtient des aiguilles orangées de diacétylénique, $F_{inst.}$ 253°-254°. On continue l'élution par du benzène pur, et obtient une solution jaune-orangé, non fluorescente, donnant par évaporation des aiguilles jaune-orangé, pesant 0,2 g., $F_{inst.}$ vers 190°. Avec du benzène contenant un peu d'éther, on élue des mélanges, puis de la dicétone XI, pesant 0,05 g., $F_{inst.}$ 209°-210° (xylène).

Une partie (0,15 g.) de la fraction intermédiaire ($F_{inst.}$ vers 190°),

redissoute dans 100 cm³ de cyclohexane, est à nouveau chromatographiée sur une colonne de 20 g. d'alumine. L'élution est réalisée à l'aide d'un mélange de cyclohexane et de benzène (1 : 1), puis à l'aide d'un mélange de benzène et d'éther. Les dernières fractions contiennent surtout de la dicétone. Les premières fractions, évaporées à sec, fournissent un produit pesant 0,1 g. dont la recristallisation dans le *n*-butanol, suivie de lavages au méthanol, permet d'obtenir 0.06 g. de monocétone XXVII pure, $F_{inst.}$ 192°-193° (rendement total 20 o/o environ). Aiguilles jaune un peu orangé, peu solubles dans le méthanol, l'éthanol, le cyclohexane, un peu plus dans l'éther, et très solubles dans le benzène, l'acétone, le méthylal, l'oxyde de *n*-butyle; solutions jaunes et non fluorescentes. L'hydratation de XXVII est réalisée par quelques minutes d'ébullition dans l'acide acétique, en présence de SO_4H_2, avec obtention de dicétone XI, identifiée par l'épreuve du mélange.

Anal. : Calc. o/o : C, 90,88 : H, 5,08 ; H mobile, 0,25. — Tr. : C, 90,8 ; H, 5,25 ; H mobile, 0,27.

Bis(phénylglyoxylyl)-9.10 anthracène, XXVI, $C_{30}H_{18}O_4$. — *a*) On chauffe à l'ébullition, pendant une heure, 0,66 g. de dicétone XI et 0,4 g. de SeO_2 dans 50 cm³ d'acide acétique. Après filtration à chaud, la tétracétone se dépose, par refroidissement, en aiguilles jaunes. Rendement : 0,6 g. (85 o/o).

b) Le diacétylénique II, traité par MnO_4K en milieu acétonique, a donné, suivant les conditions, soit uniquement la tétracétone XXVI (réaction lente, à température ordinaire), soit un mélange de produits acides et neutres (non étudiés ; oxydation à l'ébullition de l'acétone), soit un mélange de tétracétone et d'anthraquinone (ébullition prolongée). — On laisse en contact pendant environ 20 jours, à température ordinaire, une solution de 0,1 g. de II dans 400 cm³ d'acétone, avec un excès de MnO_4K (2 g.). On détruit l'excès de MnO_4K par un peu de H_2O_2, essore l'oxyde de manganèse et concentre à faible volume la solution obtenue. Rendement : 0,05 g. (40 o/o).

Aiguilles jaune-orangé, peu solubles dans l'éthanol et l'éther, assez solubles dans le benzène, le toluène et le chloroforme, solubles dans les acétates d'éthyle et de *n*-butyle. La tétracétone présente la double fusion : d'abord à 226°-227°, puis resolidification et seconde fusion à 230°-231°. Peu soluble dans le méthanol (solution jaune), elle s'y dissout en présence de potasse, en donnant une coloration rouge-orangé très intense; par acidification, on obtient des produits solubles dans CO_3HNa avec fluorescence violette, très solubles dans l'alcool et l'éther, et qu'on n'a pas étudiés. Il s'agit là vraisemblablement d'une transposition benzilique.

Anal. : Calc. o/o : C, 81,43 ; H, 4,10. — Tr. : C, 81,35 ; H, 4,15.

CHAPITRE II

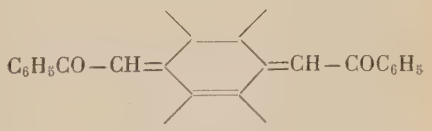
PRODUITS DE TRANSPOSITION PAR LES HYDRACIDES DU DIHYDROXY-9.10 BIS(PHÉNYLÉTHYNYL)-9.10 DIHYDRO-9.10 ANTHRACÈNE

Les triarylpropynols, en particulier le triphénylpropynol XIV, sont isomérisés en cétones α-éthyléniques par les réactifs acides ([30]).

$$(XIV)\ (C_6H_5)_2C(OH)C\equiv CC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C=CHCOC_6H_5.$$

Les solutions éthyliques d'acides chlorhydrique ou sulfurique ont été fréquemment employées pour réaliser cette isomérisation ([31]). Par analogie, le diquinol diacétylénique, V, aurait dû donner le diphénacylidène-9.10 dihydro-9.10 anthracène XXVIII. Avec l'acide sulfurique, dans l'éthanol, on obtient le diéther éthylique, qui est accompagné d'une résine jaune. L'acide chlorhydrique, dans l'éthanol, donne aussi le diéther, mais il se forme surtout un mélange de composés jaunes qui contiennent du chlore ([32]). Ceux-ci sont obtenus plus commodément si on remplace l'éthanol par des solvants inertes (benzène, éther). Ces composés jaunes sont isomères, de formule $C_{30}H_{18}Cl_2$. L'un, le plus abondant, jaune clair, dimorphe ($F_{inst.}$ 152°-153° et 163°-164°), donne des solutions très peu fluorescentes (en violet) ; l'autre, jaune vif, $F_{inst.}$ 221°-222°, est fluorescent en vert en solution. A la lumière, et en solution, le premier se transforme en donnant le second. La déshalogénation, par le zinc en poudre et l'éthanol, est très facile pour le premier isomère et donne le diacétylénique II ; le second est partiellement attaqué. Si, au lieu du zinc seul, on utilise le couple zinc-cuivre, les deux isomères sont réduits, l'un comme l'autre, en distyryl-9.10 anthracène (Chapitre I), avec formation intermédiaire de diacétylénique. Les atomes de chlore sont peu mobiles, on n'a pu les substituer par de l'iode ou des méthoxyles.

(V)



(XXVIII)

(II) $C_6H_5C\equiv C-A-C\equiv CC_6H_5$ $C_6H_5CH_2-CO-A-C\equiv CC_6H_5$ (XXVII).

([30]) K. H. Meyer et K. Schuster, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1922, **55**, 819.
([31]) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. Mackall, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, **33**, 934 ; M. Badoche, *ibid.*, 1928, **43**, 337 ; A. Willemart, *Ann. Chim.*, 1929, **12**, 345.
([32]) G. Rio, *C. R. Ac. S.*, 1949, **228**, 690.
(*) — A — représente le diradical anthranylène (ou anthrylène-9,10).

L'acide sulfurique en solution acétique résinifie le premier isomère. Le second est transformé en un produit d'hydratation ([14]), de formule $C_{30}H_{20}OCl_2$, jaune clair, non fluorescent en solution, qui possède un atome d'hydrogène mobile et s'énolise en jaune-orangé avec la potasse méthylique. Il ne libère pas l'iode du mélange IK + ClH, ce qui semble exclure la présence d'un chlore en α du carbonyle ([33]). La déchloration de ce produit est difficile et incomplète, comme celle de l'isomère $C_{30}H_{18}Cl_2$ dont il dérive ; on a pu obtenir, mais de façon non reproductible, le phénylacétyl-9 phényléthynyl-10 anthracène, XXVII. L'oxydation permanganique permet, dans le cas de l'isomère de fusion basse, de fixer deux atomes d'oxygène par molécule, et d'obtenir un composé jaune-orangé, non fluorescent, de formule $C_{30}H_{18}O_2Cl_2$; les essais de déshalogénation de ce dernier n'ont donné que des résines.

La réaction de BrH sur le diquinol V est semblable à celle de ClH. En solution éthérée ou benzénique, on n'obtient pratiquement qu'un composé cristallisé, jaune vif, de formule $C_{30}H_{18}Br_2$, mais on constate la présence d'une petite quantité d'un produit jaune pâle, qu'on n'a pas obtenu à l'état pur, et qui constitue peut-être un isomère. De plus, BrH paraît manifester un certain pouvoir réducteur, surtout en milieu éthéré (présence de II). Les propriétés sont voisines de celles des analogues chlorés : débromation en diacétylénique, faible mobilité des atomes de brome. L'hydratation, par l'acide sulfurique et l'acide acétique, donne un produit jaune pâle. $C_{30}H_{20}OBr_2$. Ce dernier a un énolate jaune-orangé, il possède un atome d'hydrogène mobile et peut être débromé en monocétone acétylénique XXVII ; la réaction des α-bromocétones ([33]) est négative. Le composé $C_{30}H_{18}Br_2$ fixe facilement du brome, en donnant un mélange de tétrabromures $C_{30}H_{18}Br_4$, dont un s'identifie avec un de ceux qu'on a obtenus par bromuration de II. L'acide bromhydrique s'additionne également et forme un composé tribromé, $C_{30}H_{19}Br_3$, qui se résinifie si on essaie de le déshalogéner.

Constitution des composés $C_{30}H_{18}X_2$. — L'action des hydracides sur le diquinol V revient, formellement, à une double estérification, mais la structure des produits formés n'est pas semblable à celle du diquinol de départ, comme le manifestent leur coloration et le manque de mobilité de leurs halogènes. On a d'abord supposé qu'une double migration anionotropique 1,3 conduisait à des composés diallèniques VI ([32]) ; cette transformation est analogue à l'isomérisation du triphénylpropynol ([30]), mais il faut noter que, si l'éther chlorhydrique correspondant à ce dernier subit une transformation de ce genre,

([33]) K. H. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.*, 1911, **380**, 212.

on n'a pas isolé son isomère allénique. On pouvait néanmoins supposer que, dans la formule VI, la forme allénique serait stabilisée par sa fusion, de façon symétrique, avec un noyau anthracénique.

La formule VI permet effectivement d'interpréter beaucoup de propriétés des corps jaunes halogénés :

— existence de deux stéréoisomères (isolés au moins dans un cas) et photoisomérisation ;

— réduction, par simple déshalogénation, en diacétylénique II ;

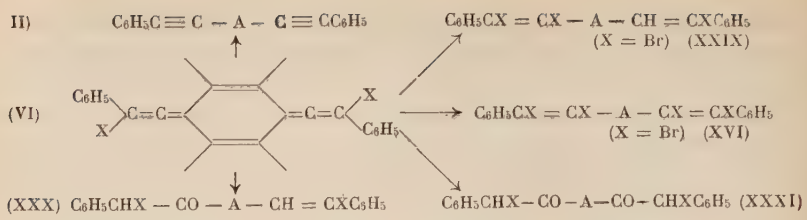
— manque de réactivité des halogènes ;

— addition d'halogènes et d'hydracides, spécialement de brome et d'acide bromhydrique au dérivé dibromé, pouvant conduire à XVI et XXIX.

Par contre, d'autres propriétés, physiques et chimiques, ne s'accordent que difficilement avec la formule VI. Tout d'abord, la fluorescence, en lumière visible, que présente un des composés chlorés, n'est en général compatible qu'avec la structure aromatique du noyau méso (règle de Liebermann) ([34]). Les spectres d'absorption visible et ultraviolet des isomères chlorés, presque superposables entre eux, sont en gros du type anthracénique, et, en tout cas, très différents du spectre du dibenzhydrylidène-9.10 dihydro-9.10 anthracène ([35]). Ils sont également presque identiques au spectre du phényléthynyl-9 (phényl-2″ éthyl)-10 anthracène, IX, hydrocarbure dont il sera question au chapitre III. De plus, on constate la présence, aux environs de 3.000 Å, de quelques bandes assez nettes que l'on retrouve dans les spectres de tous les composés acétyléniques que l'on a étudiés.

Ce sont surtout deux propriétés chimiques qui ont amené à douter de l'exactitude de la formule diallénique. Pour la première, la fixation d'une molécule d'eau, on peut arriver de plusieurs manières à écrire une telle réaction à partir de VI ; mais aucune des formules obtenues ne permet de passer de façon simple au produit de déshalogénation, la monocétone acétylénique, XXVII. La formule XXX, formée par fixation transannulaire, en 1.6, d'une molécule d'eau, s'accommode bien du spectre d'allure anthracénique que l'on a effectivement observé pour le produit d'hydratation, mais non de la réaction négative de K. H. Meyer ([33]), à cause de la position α de l'un des halogènes par rapport au carbonyle. Le critère principal qui permet d'exclure la formule XXX, et par suite la formule VI, est la déshalogénation en cétone acétylénique XXVII, qui ne s'explique que par un mécanisme assez compliqué.

([34]) C. Liebermann, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1880, **13**, 913.
([35]) A. Pullmann, B. Pullmann, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, D. Ginsburg et Y. Hirshberg, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 707.



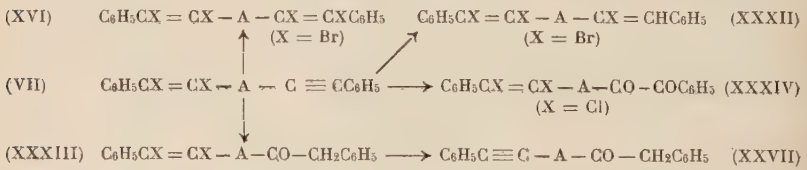
L'autre propriété est l'oxydation par MnO_4K, qui donne un produit jaune-orangé possédant deux atomes d'oxygène de plus que le corps initial. La formule diallénique peut conduire, par fixation de deux hydroxyles, à un bis(halogénophénylacétyl)-9.10 anthracène, XXXI, qui doit être jaune très pâle (comme le bis(phénylacétyl)-9.10 anthracène XI), et non jaune-orangé ; ici encore la réaction de K. H. Meyer [33] est négative.

On est donc amené à formuler une seconde hypothèse pour la constitution des composés halogénés $C_{30}H_{18}X_2$. La formule VII, qui est celle de dihalogénostyryl-9 phényléthynyl-10 anthracènes, semble en meilleur accord avec toutes les propriétés de ces corps :

— existence de deux stéréoisomères et leur isomérisation ;

— spectres : l'analogie avec le spectre de l'hydrocarbure acétylénique IX et la présence des bandes vers 3000 Å s'expliquent très simplement ;

— déshalogénation en diacétylénique et manque de mobilité des halogènes ;



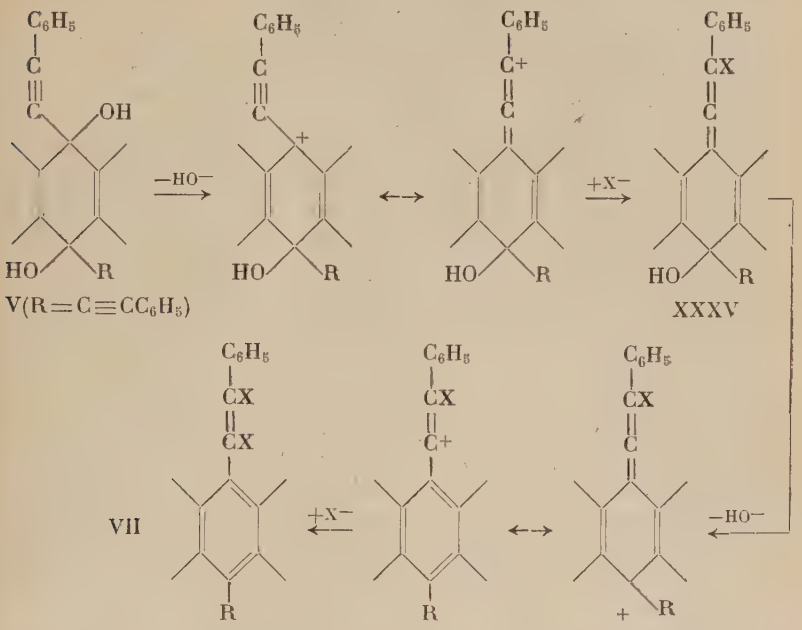
— l'addition de brome au composé dibromé donne la même structure, XVI, que la formule diallénique VI, mais la bromhydratation peut conduire à XXIX ou à XXXII (cette dernière formule étant préférable, par analogie avec la fixation d'hydracides sur II) ;

— l'hydratation, réaction caractéristique de la triple liaison, et la déshalogénation subséquente de la cétone dihalogénée XXXIII ;

— MnO_4K donne une α-dicétone, le dichlorostyryl-9 phénylglyoxyl-10 anthracène, XXXIV, de la même manière que le diacétylénique II donne la tétracétone XXVI.

Dans le mécanisme de formation des composés VII, il faut d'abord faire intervenir une transposition anionotropique 1,3, qui donne l'intermédiaire hypothétique XXXV. Une deuxième transposition

anionotropique, celle-ci transannulaire, en 1,5, donne la formule VII :



Cette dernière migration anionotropique est d'un type déjà connu en série anthracénique : R. Brisson, qui a observé également de telles migrations, en a fait une étude bibliographique assez détaillée ([36]).

Partie expérimentale.

Dichlorostyryl-9 phénylléthynyl-10 anthracènes, VII (X = Cl) ; $C_{30}H_{18}Cl_2$. — A 1 g. de diquinol V, placé dans un ballon refroidi par de la glace, on ajoute, en opérant à l'abri de la lumière, 20 cm³ d'éther anhydre saturé de gaz ClH. La réaction est immédiate et même assez violente. Après dissolution de V, un composé jaune foncé précipite au bout de quelques minutes (rendement : 0,25 g. (20 o/o)). La solution éthérée est lavée, séchée et évaporée à sec. On reprend par 200 cm³ de cyclohexane et chromatographie sur une colonne de 30 g. d'alumine. Après adsorption et développement par du cyclohexane, la partie inférieure est jaune clair ; la partie supérieure est

([36]) R. Brisson, *Ann. Chim.*, 1952, **7**, 311.

d'un jaune plus foncé. L'élution de la zone inférieure, par le cyclohexane, donne une solution jaune non fluorescente, dont l'évaporation fournit environ 0,75 g. d'un composé jaune clair (rendement : 70 o/o). Le benzène ne permet d'éluer, de la zone supérieure, que de faibles quantités du composé jaune foncé.

La purification du corps jaune clair, VII*a*, se fait dans le cyclohexane. Par amorçage immédiat, on obtient, en général, un produit jaune très clair, fondant à 152°-153°, dont l'examen au microscope montre de petits cristaux, de forme mal définie, réunis en arborescences. Il se forme quelquefois, par cristallisation lente, des cristaux plus massifs, à contours nets, de couleur un peu plus foncée, et moins solubles, fondant à 162°-163°. On peut passer d'une forme à l'autre suivant la vitesse de cristallisation. Il s'agit donc là d'un dimorphisme. Les solutions sont très peu fluorescentes (en violet).

Le composé jaune franc, VII*b*, est recristallisé dans le toluène ou le xylène. Il fond à 221°-222°, et est beaucoup moins soluble que son isomère ; ses solutions sont fluorescentes en vert.

L'isomère VII*a*, en CS_2, est transformé à la lumière solaire, en quelques minutes, en l'autre isomère ; la résinification est importante, même en présence de CO_3HNa. Dans les mêmes conditions, VII*b* se résinifie lentement. La déshalogénation des composés VII peut être réalisée par trituration dans l'éther anhydre avec un peu de sodium ; l'hydrocarbure II se forme immédiatement. VII*a*, en solution éthylique, est réduit, avec un bon rendement, au bout de plusieurs heures d'ébullition en présence de Zn en poudre ; VII*b* n'est transformé que partiellement. La poudre de Mg, en milieu éthylique, permet aussi de réaliser la déshalogénation de VII*a*. La potasse amylique, à l'ébullition, réduit les deux isomères chlorés en diacétylénique II, mais une ébullition prolongée donne du distyryl-9,10 anthracène XVII*a*. On retrouve VII*a* inchangé si on le chauffe pendant sept heures à 100°, en tube scellé, avec une solution concentrée de INa dans l'acétone. Le méthylate de sodium en solution méthylique concentré résinifie plus ou moins le même isomère, suivant la durée du chauffage à 120°-130°, en tube scellé, et libère un peu de chlore (moins de 10 o/o après 45 minutes) ; dans le cas où il n'y a pas résinification complète, on retrouve le produit initial.

Anal. : Calc. o/o : C, 80,18 ; H, 4,04 ; Cl, 15,78. — Tr. : (VII*a*) : C, 80,3 ; H, 4,15 ; Cl, 15,5 ; (VII*b*) : C, 79,9 ; H, 3,85 ; Cl, 15,4.

Dichlorostyryl-9 phénylacétyl-10 anthracène, XXXIII (X = Cl) ; $C_{30}H_{20}OCl_2$. — Alors que l'isomère VII*b* donne facilement un produit d'hydratation par l'acide sulfurique en solution acétique, VII*a* se transforme, dans les mêmes conditions, en un produit amorphe qui, comme l'autre, se colore en jaune-orangé avec la potasse méthylique. Avec une durée de réaction très courte, on obtient un mélange de

corps initial et d'une résine, qui donne aussi un énolate coloré. L'acide *p*-toluènesulfonique, en milieu acétique, a la même action. Un essai d'addition du chlore à la cétone acétylénique XXVII en solution dans CCl_4, a conduit à une résinification.

On dissout à chaud 0,5 g. de VII*b* dans 75 cm³ d'acide acétique, puis ajoute 2 cm³ de SO_4H_2 pur dilué par 10 cm³ d'acide acétique, et fait bouillir pendant quelques minutes. Le mélange, initialement jaune, devient jaune clair. Après un traitement analogue à celui qu'on a utilisé pour préparer la dicétone XI (chapitre premier), le produit lavé au méthanol pèse 0,45 g. (rendement : 80 o/o). — Cristaux jaune clair (*n*-butanol), $F_{inst.}$ 184°-185°, peu solubles dans l'éthanol, le cyclohexane, l'éther de pétrole, solubles dans le benzène et l'éther ; solutions non fluorescentes. La cétone XXXIII s'énolise avec la potasse méthylique, en donnant une coloration jaune-orangé. Traitée par Zn en poudre et l'éthanol, elle n'est déchlorée que de manière incomplète et non reproductible. On a pu obtenir, dans un essai, un mélange de corps initial et de phényléthynyl-9 phénylacétyl-10 anthracène XXVII. Après plusieurs recristallisations dans le *n*-butanol le produit fondait à 187°-188°, ne présentait pas de dépression avec la monocétone XXVII pure ($F_{inst.}$ 192°-193°), mais, en mélange avec XXXIII, fondait vers 170°. Les autres tentatives de déshalogénation par des métaux (Zn, Sn, Fe) et l'acide acétique, ou par Zn en milieu de *n*-butanol ou d'éthylglycol, n'ont donné que des résines.

Anal. : Calc. o/o : C, 77,09 ; H, 4,32 ; Cl, 15,17 ; H mobile, 0,22. — Tr. : C, 77,4 ; H, 4,3 ; Cl, 14,85 ; H mobile, 0,22.

Dichlorostyryl-9 phénylglyoxylyl-10 anthracène, XXXIV ; $C_{30}H_{18}O_2Cl_2$. — Le composé VII*b* est oxydé lentement en anthraquinone par MnO_4K. L'isomère VII*a* ne donne qu'un rendement assez faible (35-40 o/o) en dicétone XXXIV si on réalise l'oxydation par un gros excès de MnO_4K à l'ébullition de l'acétone ; il est préférable d'opérer à température ordinaire. — A 0,1 g. d'isomère VII*a*, dissous dans 100 cm³ d'acétone, on ajoute 0,07 g. de MnO_4K et laisse en contact à température ordinaire pendant 48 heures environ. Après traitement, on obtient 0,08 g. (rendement : 75 o/o) de dicétone XXXIV. Cristaux jaune-orangé (acide acétique), $F_{inst.}$ 198°-199°, peu solubles dans l'éthanol, solubles dans le benzène, très solubles dans le dioxane ; solutions jaune intense et non fluorescentes. Les essais de déchloration, par Zn et l'éthanol, ont donné des résines.

Anal. : Calc. o/o : C, 74,85 ; H, 3,77 ; Cl, 14,73. — Tr. : C, 74,45 ; H, 3,65 ; Cl, 14,75.

Dibromostyryl-9 phénylléthynyl-10 anthracène, VII*c* (X = Br) ; $C_{30}H_{18}Br_2$. — L'acide bromhydrique, en solution dans l'éther anhydre, transforme le diquinol en un mélange de composé bromé jaune

franc, de diacétylénique II et d'une petite quantité d'un corps jaune pâle en cristaux fusiformes. Afin d'éviter la séparation de l'hydrocarbure, on a opéré en solution dans le benzène anhydre (où II ne se forme pas), bien qu'on obtienne alors une quantité notable (20-25 o/o) d'un produit jaune amorphe. — On met en contact, à température ordinaire et à l'abri de la lumière, 1 g. de diquinol et 60 cm³ de benzène anhydre saturé de gaz BrH. Au bout de deux minutes environ, on lave et évapore sous vide. Après lavages à l'éther de pétrole, le résidu, pesant 0,95 g. (rendement : 70 o/o) est constitué par le composé bromé jaune franc contenant très peu de corps jaune clair. L'évaporation de l'éther de pétrole donne une résine. Le composé VII*c* forme des cristaux jaunes (toluène), d'apparence semblable à ceux de l'analogue VII*b*, peu solubles, $F_{inst.}$ 251°-252°.

Anal. : Calc. o/o : C, 66,94 ; H, 3,37 ; Br, 29,69. — Tr. : C, 67,1 ; H, 3,5 ; Br, 29,6.

L'analyse de la résine jaune, chromatographiée, montre qu'elle contient un excès de brome par rapport à la théorie pour $C_{30}H_{18}Br_2$. BrH s'additionnant à VII*c*, pour former un composé $C_{30}H_{19}Br_3$, il est possible que l'autre isomère, qui n'a pas été isolé, soit plus réactif, et qu'il se bromhydrate plus rapidement que VII*c* en donnant un mélange amorphe. — A la lumière, en solution dans CS_2, même en présence de CO_3HNa, VII*c* se résinifie ; on observe l'apparition de petites quantités de cristaux fusiformes. La déshalogénation de VII*c*, par le zinc et l'éthanol, est plus facile que celle de VII*b*, et le diacétylénique II est obtenu avec un bon rendement ; le couple zinc-cuivre donne le même distyryl-9,10 anthracène XVII*a* que les composés chlorés. Le méthylate de sodium ne réagit pas ; il y a une faible résinification.

La bromuration a été réalisée par addition d'une goutte de brome à 0,1 g. de VII*c* en suspension dans 3 cm³ environ de CCl_4. On centrifuge, au bout de quelques minutes, le précipité jaune pâle, lave avec du sulfure de carbone et recristallise dans un peu d'orthodichlorobenzène. On obtient environ 0,05 g. de tétrabromure, XVI, $F_{inst.}$ 378°-380° ; il n'y a pas de dépression en mélange avec le produit de la bromuration du diacétylénique. On n'a pu isoler de composés bien définis du résidu d'évaporation des liqueurs-mères ; on a observé au microscope au moins trois formes cristallines différentes

Dibromostyryl-9 phénylacétyl-10 anthracène, XXXIII (X = Br) ; $C_{30}H_{20}OBr_2$. — Ce composé n'a pu être obtenu par addition de brome à la monocétone acétylénique, car celle-ci se résinifie. La préparation est analogue à celle du composé chloré correspondant. En partant de 0,4 g. de VII*c*, dissous dans 150 cm³ d'acide acétique, traités à l'ébullition par 5 cm³ de SO_4H_2 dilué par 10 cm³ d'acide acétique, jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, puis traitement ultérieur, on

obtient 0,37 g. (rendement : 90 o/o) de produit lavé à l'éthanol et à l'éther. La recristallisation dans le *n*-propanol ou le *n*-butanol donne 0,3 g. de produit F_{inst} 197°-198°, dont les analyses montrent toujours un excès de brome et un défaut de carbone. On chromatographie 0,2 g. de ce produit dissous dans 50 cm³ de cyclohexane, sur une colonne de 5 g. d'alumine. Après adsorption, celle-ci présente une zone jaune diffuse à la partie inférieure, et, au-dessus, une bande jaune foncé un peu orangé. L'élution par le cyclohexane donne une solution jaune pâle, qui conduit par évaporation à une faible quantité de très petits cristaux jaune pâle, peu solubles dans l'éther, et qui contiennent du brome. La zone supérieure de la colonne, éluée par des mélanges cyclohexane-benzène, donne 0,1 g. de produit pur. Cristaux jaune pâle, $F_{inst.}$ 199°-200°, peu solubles dans le cyclohexane et l'éthanol, assez solubles dans l'éther et le benzène ; solutions non fluorescentes.

Anal. : Calc. o/o : C, 64,77 ; H, 3,62 ; Br, 28,73 ; H mobile, 0,18. — Tr. : C, 64,9 ; H, 3,6 ; Br, 28,8 ; H mobile, 0,18.

La cétone dibromée s'énolise avec la potasse méthylique (coloration orangée), et ne donne pas de réaction avec IK en milieu acide. La débromation a été réalisée par ébullition, pendant deux heures, d'une solution de 50 mg. de ce produit dans 15 cm³ d'éthanol, en présence de 50 mg. de Zn en poudre. Après extraction, on recueille des cristaux jaune-orangé de monocétone acétylénique ; rendement 28 mg. (80 o/o). F_{inst} 192°-193°, après recristallisations (*n*-butanol), pas de dépression en mélange avec le produit d'hydratation de II (chapitre I).

Dibromostyryl-9 bromostyryl-10 anthracène, XXXII, $C_{30}H_{19}Br_3$. — On met en contact, à température ambiante et à l'abri de la lumière, 0,4 g. de VII*c* et 40 cm³ de benzène anhydre saturé de gaz BrH. Au bout de plusieurs jours, on lave la solution obtenue et évapore à sec. Le produit amorphe obtenu cristallise par addition d'éther ; on le lave à l'éther de pétrole contenant un peu d'éther, ce qui fournit 0,27 g. (60 o/o) d'un produit jaune pâle. On purifie dans le cyclohexane contenant environ 20 o/o de benzène ; la cristallisation est lente et donne un rendement de 60 o/o en premier jet. Les liqueurs-mères contiennent un autre produit, de couleur plus claire, plus soluble, qui cristallise mal, car il est accompagné d'une résine ; il constitue vraisemblablement un isomère, mais il n'a pas été isolé à l'état pur.

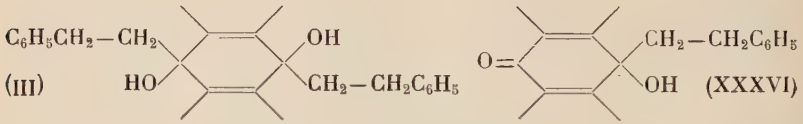
Le composé tribromé XXXII cristallise en prismes jaune clair, F_{inst} 216°-217°, peu solubles dans le cyclohexane, assez solubes dans l'éther et très solubles dans le benzène ; solutions non fluorescentes. On n'a pu le débromer, car il se résinifie assez rapidement par ébullition de sa solution éthylique en présence de Zn en poudre.

Anal. : Calc. o/o : C, 58,19 ; H, 3,09 ; Br, 38,72. — Tr. C, 58,35 ; H, 3,35 ; Br, 38,65.

CHAPITRE III

COMPOSÉS A CHAINES LATÉRALES SATURÉES DÉRIVÉS DU BIS(PHÉNYLÉTHYNYL)-9,10 ANTHRACÈNE ET PRODUITS DE TRANSPOSITION PAR LES ACIDES DE DIQUINOLS APPARENTÉS

Ayant obtenu le phényléthynyl-9 styryl-10 anthracène XIX et les trois distyryl-9-10 anthracènes XVII (chapitre I), on a préparé d'autres dérivés hydrogénés du bis(phényléthynyl)-9,10 anthracène, II, en vue d'étudier ultérieurement leur photoxydation ([37]). Le diquinol diacétylénique V, hydrogéné catalytiquement en présence de nickel Raney ou de palladium, donne, par saturation complète des triples liaisons, le diquinol à chaînes latérales saturées III. Une recherche bibliographique sommaire montre que le triphénylpropynol XIV, auquel on a déjà comparé le diquinol diacétylénique V, se comporte de manière analogue, en fournissant le triphényl-1.1.3 propanol-1 ([38]). La phényléthynyl-10 oxanthrone XV est hydrogénée, à l'aide des mêmes catalyseurs, en (phényl-2'éthyl)-10 oxanthrone XXXVI. On a préparé aussi cette dernière par la méthode habituelle d'alcoylation de l'oxanthrone simple ([39]), c'est-à-dire par condensation en milieu alcalin avec le chlorure ou le bromure de β-phényléthyle.



Le bromure de β-phényléthylmagnésium a transformé le monoquinol saturé XXXVI en diquinol III. Cette réaction, tout comme une autre réaction de grignardage qui sera indiquée plus loin, s'est montrée assez irrégulière. On a parfois obtenu, à côté du diquinol, et même en place de celui-ci, de l'anthracène en quantités importantes. Il est possible que cette réaction anormale soit causée par la présence de traces de magnésium. Cette hypothèse est rendue très vraisemblable par la facilité de réduction de l'oxanthrone XXXVI, par Zn et

---

([37]) G. Rio, *C. R. Ac. S.*, 1951, **232**, 1492.
([38]) I. S. Zalkind et N. Tsitsinova, *J. Soc. phys. chim. russe*, 1918, **50**, 19 ; *Chem. Abstr.*, 1924, **18**, 1467 et *Chem. Zentralblatt*, 1923, III, 1391.
([39]) C. Liebermann, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1880, **13**, 1596 ; *Liebigs Ann. Chem.*, 1882, **212**, 1.

NaOH, avec production d'anthracène. D'ailleurs, on constate qu'il se forme aussi de cet hydrocarbure dans la seconde méthode de préparation du monoquinol XXXVI (alcoylation de l'oxanthrone simple), si on ne prend pas de précautions spéciales. Une aussi grande facilité d'élimination de chaîne latérale ne paraît pas avoir été constatée chez les autres alcoyloxanthrones quand on les traite par des réducteurs dans des conditions analogues.

La réduction du type habituel du diquinol saturé III, avec formation d'hydrocarbure correspondant, a été réalisée par l'acide acétique et la poudre de zinc à chaud, ou mieux par Cl_3Ti en milieu acétique, à température ambiante. Ce dernier réactif semble particulièrement intéressant pour la réduction des diquinols acéniques ([37]), ([40]). On obtient le bis(phényl-2'éthyl)-9,10 anthracène, XXXVII, jaune pâle, présentant une fluorescence violette en solution. D'autres méthodes ont été essayées, avec des résultats variables, pour la formation de ce corps. On en obtient aussi par hydrogénation des distyryl-9.10 anthracènes par IH en milieu acétique bouillant. Si on cherche à hydrogéner par le même procédé le bis(phényléthynyl)-9.10 anthracène, II, on isole facilement, non pas l'hydrocarbure XXXVII, mais son dihydrure, de formule probable XXXVIII, à partir duquel on passe facilement à XXXVII en le déshydrogénant par la benzoquinone.

Totalement différents se sont montrés les essais de réduction du diquinol saturé III par l'ancienne méthode (chauffage avec IK et PO_2H_2Na en milieu acétique) ([5]). On recueille un hydrocarbure jaune franc, donnant des solutions douées d'une fluorescence verte. Son spectre est du type anthracénique et son analyse lui fait attribuer la formule $C_{30}H_{24}$, possédant deux atomes d'hydrogène de moins que XXXVII ($C_{30}H_{26}$). Il y a donc eu une double déshydratation du diquinol III, le réactif ayant agi comme déshydratant et non comme réducteur. D'ailleurs le même produit se forme avec des réactifs purement déshydratants comme ClH ou SO_4H_2 en milieu acétique à température ambiante. L'acide acétique seul déshydrate également le diquinol III, mais il faut une ébullition prolongée ; au bout de quelques minutes seulement, à chaud, il se forme un produit amorphe, présentant une fluorescence violette à l'état dissous, et dont on n'a pu amorcer la cristallisation. L'addition de IK à l'acide acétique accélère beaucoup la réaction, et il en est de même de BrK et de ClK, mais non de FK ; cette différence de comportement est vraisemblablement en relation avec la plus faible dissociation de FH par rapport aux autres hydracides.

On aurait pu supposer que la double déshydratation se faisait symétriquement ; on aurait alors abouti au bis(phényléthylidène)-

([40]) A. Étienne et J. Arcos, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 727 ; D. Bertin, *C. R. Ac. S.*, 1951, **232**, 1853.

9.10 dihydro-9.10 anthracène, XXXIX. Mais une telle structure ne s'accorde pas avec les propriétés ci-dessus du produit de déshydratation. Un hydrocarbure analogue à XXXIX, le dibenzhydrylidène-9.10 dihydro-9.10 anthracène, déjà mentionné au chapitre II, est incolore et son spectre ([35]) est notablement éloigné du spectre de l'hydrocarbure $C_{30}H_{24}$. Une formule non symétrique, IV*b*, correspondant au styryl-9(phényl-2″éthyl)-10 anthracène (*), que l'on peut faire dériver de XXXIX par déplacement de doubles liaisons avec « aromatisation » du noyau méso, cadre mieux avec ces propriétés. Pour confirmer cette formule, on a essayé de la réaliser en hydrogénant par le couple zinc-cuivre et l'éthanol ([9]), à l'abri de la lumière, le phényléthynyl-9(phényl-2″éthyl)-10 anthracène, IX. L'hydrocarbure obtenu, corps jaune pâle, très peu fluorescent en solution, n'a pas été celui que l'on cherchait, mais c'était son stéréoisomère, IV*a*, et il le donne simplement par insolation de sa solution éthérée.

La structure du produit de déshydratation du diquinol III étant ainsi établie, on a cherché une explication pour la réaction qui l'a fourni. On peut admettre qu'elle se fait en deux étapes. La première conduirait à l'intermédiaire hypothétique XL, par une déshydratation normale. Dans la seconde, le cation résultant de l'enlèvement, à XL, d'un ion HO^-, perdrait un ion H^+, non sous la forme XLI, mais plutôt sous la forme mésomère XLII, en donnant IV*b*. Ce mécanisme est étroitement apparenté à celui qui a été proposé pour expliquer la formation des dérivés dihalogénés du diquinol diacétylénique V (chapitre II).

Ayant en main les deux stéréoisomères correspondants à la formule IV, on s'est préoccupé de leur attribuer des structures stéréochimiques en tenant compte, comme dans le cas des distyryl-9.10 anthracènes XVII, des méthodes de préparation et des propriétés. L'isomère IV*a* est, vraisemblablement, cis, puisqu'il provient de l'hydrogénation, au couple zinc-cuivre, d'un acétylénique, et qu'il donne, à la lumière, IV*b*, qui doit alors posséder la configuration trans. De plus, l'étude spectrographique montre que c'est chez l'isomère IV*b* que le groupe de bandes proches du visible a une forme plus nivelée, caractéristique d'une résonance accrue.

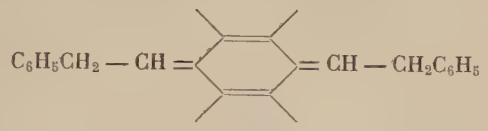
L'hydrocarbure acétylénique IX ([41]), requis pour la préparation de IV*a*, provient du diquinol VIII, ayant, lui-même, deux origines ; on l'obtient indifféremment, en effet, par traitement, aux magnésiens correspondants, de l'une et l'autre des deux oxanthrones XV et XXXVI, sans réussir, d'ailleurs, à l'avoir cristallisé. L'hydrocarbure IX est un corps jaune qui, comme le diacétylénique II, présente une forte fluo-

(*) On utilise le numérotage en *n″* de la chaîne latérale saturée pour l'homogénéité avec la formule XLIV qui comporte, sur l'autre chaîne, un substituant que l'on doit numéroter en *n′*.

([41]) G. Rio, *C. R. Ac. S.*, 1952, **235**, 182.

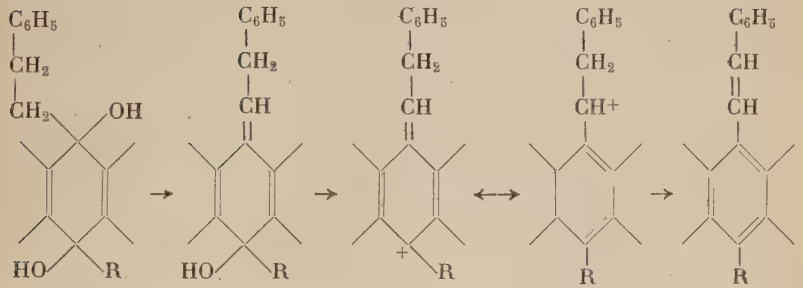
$C_6H_5CH_2-CH_2-A-CH_2-CH_2C_6H_5$ (XXXVII)

$C_6H_5CH=CH-A-CH_2-CH_2C_6H_5$ (*) (IV*a*, *b*)



(XXXIX)

(XXXVIII)



III XL XLI XLII IV*b*

R = — CH_2 — $CH_2C_6H_5$

rescence ; celle-ci est violette en solutions diluées, verte aux concentrations plus élevées.

Outre l'hydrogénation ci-dessus, on a étudié quelques autres propriétés additives de la triple liaison de ce corps, en particulier l'hydratation et l'oxydation. La première, réalisée à l'aide de SO_4H_2 dilué par de l'acide acétique, a conduit à une seule cétone.

Celle-ci manifeste des propriétés très semblables à celles du bis(phénylacétyl)-9.10 anthracène, XI, obtenu par le même procédé à partir du diacétylénique II : absence de fluorescence, existence d'un atome d'hydrogène mobile, énolisation facile avec coloration jaune-orangé, pas d'oximation. A l'air, en solution alcaline, elle s'autoxyde en donnant de la (phényl-2′ éthyl)-10 oxanthrone XXXVI. Toutes ces analogies permettent de proposer, pour cette cétone, la formule XLIII, c'est-à-dire celle du phénylacétyl-9(phényl-2″éthyl)-10 anthracène, bien qu'elle n'ait pas été définitivement confirmée par une synthèse. La réduction de XLIII par AlH_4Li donne l'(hydroxy-1′phényl-2′

(*) — A — représente le diradical anthranylène (ou anthrylène-9,10).

éthyl)-9(phényl-2″éthyl)-10 anthracène, XLIV, dont la déshydratation fournit du styryl-9(phényl-2″éthyl)-10 anthracène, IV*b*. Cette déshydratation, très facile, se produit avec les mêmes réactifs que celle du diquinol saturé III. Il faut remarquer que le mécanisme, détaillé plus haut, de la déshydratation de III comporte le passage par un cation, XLII, dont on peut admettre la formation intermédiaire dans la transformation de l'alcool XLIV en hydrocarbure IV*b*. Cette dernière réaction, sans être une preuve de l'exactitude du mécanisme, permet néanmoins d'écarter le doute qui pouvait subsister sur la possibilité d'une telle réaction, dans les conditions auxquelles le diquinol III a été soumis. Elle constitue, de plus, une nouvelle confirmation de la formule IV attribuée au produit de déshydratation de III.

La seconde propriété additive de l'acétylénique IX, l'oxydation par MnO_4K en solution acétonique, permet d'obtenir l'α-dicétone XLV. Les essais de formation du même corps par oxydation de la monocétone XLIII, au moyen de l'anhydride sélénieux, n'ont pas abouti.

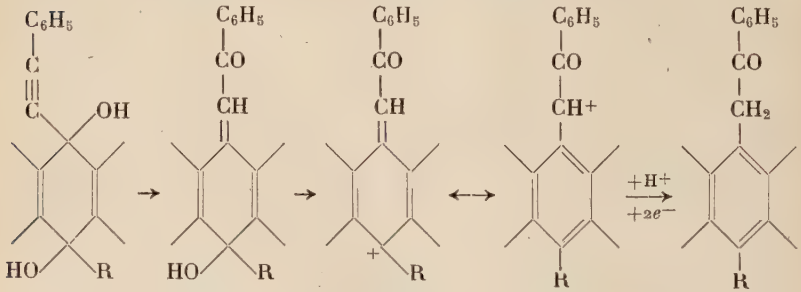
(IX) $C_6H_5C \equiv C - A - CH_2 - CH_2C_6H_5 \rightarrow$

$C_6H_5CH_2 - CO - A - CH_2 - CH_2C_6H_5$ (XLIII)

$\leftarrow C_6H_5CH_2 - CHOH - A - CH_2 - CH_2C_6H_5$ (XLIV)

(IV*b*) $C_6H_5CH = CH - A - CH_2 - CH_2C_6H_5$

$C_6H_5CO - CO - A - CH_2 - CH_2C_6H_5$ (XLV)



$R = - CH_2 - CH_2C_6H_5$

La réduction du diquinol VIII en hydrocarbure acétylénique IX se fait au mieux par IH aqueux, mais, avec le mélange de IK, PO_2H_2Na et CH_3CO_2H, il se forme, à côté, un produit jaune pâle, non fluorescent en solution. L'analyse de celui-ci montre que c'est un isomère de la monocétone XLIII. On peut lui assigner la constitution du phénacyl-9(phényl-2″éthyl)-10 anthracène, X, bien que la synthèse n'en ait pas été réalisée. Il ne possède pas d'hydrogène mobile et, s'il se colore avec la potasse méthylique en jaune-orangé, c'est plus difficilement que son isomère. Un autre caractère permet de le différencier

de XLIII, c'est qu'il donne assez facilement une oxime ; de plus, il est réduit en bis(phényl-2'éthyl)-9.10 anthracène XXXVII par le procédé de Huang-Minlon. La formation inattendue de la cétone X, à partir du diquinol VIII, peut être expliquée à l'aide d'un mécanisme relevant du principe de migrations transannulaires que l'on a déjà appliqué à d'autres réactions d'apparences anormales des diquinols III et V. Il y aurait d'abord isomérisation de la fonction alcool acétylénique en cétone éthylénique ([30]), XLVI ; puis la cétone X serait produite par réduction du cation XLVIII, forme mésomère de XLVII. Notons que la réduction de l'ion carbénium situé en α d'un carbonyle (formule XLVIII), peut être considérée comme intervenant dans la déshalogénation des α-halogénocétones ([33]), qui est réalisée précisément à l'aide d'un réactif (IK + ClH) très proche de celui utilisé pour l'obtention de la cétone X. Dans le mécanisme proposé ci-dessus, le réducteur n'interviendrait qu'à la dernière des trois réactions, les deux premières étant vraisemblablement catalysées par l'acidité du milieu. Un fait expérimental milite en faveur de cette théorie, c'est qu'un traitement préalable par l'acide acétique seul, avant l'addition de IK, permet d'obtenir, avec un rendement convenable, la cétone sensiblement exempte d'hydrocarbure IX. Par contre, la présence de IK au début de la réaction conduit à un mélange constitué surtout par IX, la réduction du type habituel du diquinol en hydrocarbure étant alors favorisée. L'iodure de potassium est nécessaire, car on n'obtient aucun produit cristallisé, ni hydrocarbure, ni cétone, avec de l'acide acétique seul. Si l'on compare les mécanismes de transposition du diquinol saturé III et du diquinol mixte VIII, on observe que l'isomérisation de la fonction alcool α-acétylénique de ce dernier se fait préférentiellement à la déshydratation de la chaîne latérale saturée ; cette dernière aurait dû conduire, en effet, après migration, au phénylélhynyl-9 styryl-10 anthracène XIX, décrit au chapitre I.

Partie expérimentale.

(Phényl-2'éthyl)-10 oxanthrone, XXXVI, $C_{22}H_{18}O_2$. — *a*) On agite, en atmosphère d'hydrogène, une suspension de 1 g. de phényléthynyl-10 oxanthrone XV dans 150 cm³ environ d'éthanol, en présence de Ni Raney préparé à partir de 3 g. d'alliage. L'hydrogénation est lente, probablement à cause de la faible solubilité de XV. Au bout d'une heure, on filtre, évapore et lave à l'éther ; rendement 0,7 g. (70 o/o).

b) L'alcoylation de l'oxanthrone simple nécessite un chauffage prolongé, l'halogénure de β-phényléthyle utilisé étant peu réactif. De plus, si on opère sur des quantités supérieures à 1 g., une agitation mécanique, énergique et continue, est indispensable afin

d'obtenir le produit attendu. On obtient, sans agitation, un mélange de monoquinol XXXVI et d'anthracène, ou même, pour des quantités supérieures à 10 g., uniquement de l'anthracène, d'ailleurs très pur. Il est vraisemblable que la poudre de zinc agglomérée avec le monoquinol XXXVI, réduise celui-ci en anthracène, car l'anthraquinone n'est pas réduite, dans ces conditions, jusqu'au stade hydrocarbure.

Dans un ballon à trois tubulures de 500 cm^3, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une agitation mécanique, permettant de racler de près le fond du ballon, on met en suspension 5,2 g. d'anthraquinone et 5 g. de Zn en poudre dans 200 cm^3 de KOH à 4 o/o. On introduit 4 cm^3 de chlorure (ou de bromure) de β-phényléthyle, et on chauffe au reflux en agitant énergiquement. Au bout de deux heures, on ajoute encore 4 cm^3 d'halogénure à la solution rouge foncé, et on poursuit le chauffage, en agitant, jusqu'à ce que le mélange devienne jaune, ce qui demande une vingtaine d'heures. On distille l'excès d'halogénure, avec une partie de l'eau du mélange, en continuant l'agitation. Après refroidissement, on essore le solide qui contient le monoquinol, du zinc et un peu d'anthraquinone. On élimine cette dernière par agitation avec une solution alcaline de $S_2O_4Na_2$, le contact étant réalisé grâce à la présence de billes de verre ([21]). Après lavages à l'eau et séchage, on extrait par environ 30 cm^3 de xylène bouillant. On obtient, par refroidissement, environ 3 g. (rendement 40 o/o) de monoquinol XXXVI, dont le point de fusion ne montre pas de dépression en mélange avec le produit obtenu suivant le procédé *a*).

Cristaux prismatiques incolores (xylène), $F_{inst.}$ 184°-185°, peu solubles dans l'éther de pétrole, l'éther, le benzène froid, solubles dans le benzène et surtout le xylène chauds. La transformation en anthracène, invoquée plus haut, est démontrée directement en chauffant avec Zn en poudre et NaOH aqueuse pendant huit heures. Après extraction à l'éther, évaporation, on entraîne l'anthracène avec de l'éthylèneglycol ; $F_{inst.}$ 214°-215°.

Anal. : Calc. o/o : C, 84,05 ; H, 5,77 ; H mobile, 0,32, — Tr. : C, 84,0 ; H. 6,0 ; H mobile, 0,30.

Dihydroxy-9.10 bis(phényl-2'éthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène, III, $C_{30}H_{28}O_2$. — On n'a pu obtenir ce diquinol par action du magnésien correspondant sur l'anthraquinone, vraisemblablement par suite de la trop faible réactivité de ce magnésien. Le mélange réactionnel, vert foncé, donne, même après une ébullition prolongée dans le xylène, après traitement habituel, une grande quantité d'anthraquinone et très peu d'un composé qu'on n'a pu identifier. Il faut noter que le chlorure de benzylmagnésium, pourtant plus réactif, ne donne un diquinol qu'avec difficulté. Le diquinol III a été préparé par deux méthodes :

a) En solution dans l'éthanol, le diquinol diacétylénique V est

hydrogéné à la température ordinaire en présence de Ni Raney ou de Pd déposé sur CO_3Ca ; la courbe donnant l'absorption de l'hydrogène en fonction du temps est une simple exponentielle, sans irrégularité qui pourrait correspondre à la formation intermédiaire d'un diquinol diéthylénique. — On hydrogène, à pression et température ordinaires, un gramme de diquinol II, dissous dans 150 cm³ d'éthanol, en présence de Ni Raney préparé à partir de 3 g. d'alliage. En une dizaine de minutes, le volume d'hydrogène absorbé est de 250 cm³ environ. Après filtration et concentration, le rendement est de 0,9 g. (90 o/o).

b) Dans la réaction du bromure de β-phényléthylmagnésium sur le monoquinol XXXVI, la réduction de ce dernier en anthracène ne semble pas se produire si on prend la précaution de laisser décanter complètement le magnésien avant de le verser dans une suspension de monoquinol dans l'éther. Le magnésien est préparé à partir de 0,4 g. de Mg et 2,4 cm³ de bromure de β-phényléthyle, dans 10 cm³ d'éther anhydre. La réaction démarre rapidement et dure environ trente minutes, en agitant mécaniquement, au reflux de l'éther. On ajoute ensuite 15 cm³ d'éther anhydre et laisse revenir à température ordinaire sans agiter. On décante et verse la solution grise dans un tube à parois assez épaisses et pouvant être bouché à l'émeri, contenant quelques billes de verre et une suspension de 0,4 g. de monoquinol dans 10 cm³ d'éther sec. Le mélange devient immédiatement rouge vif ; on agite pendant huit heures environ. La solution, devenue finalement jaune, est versée sur glace, en présence de $ClNH_4$, et extraite à l'éther. Rendement 0,25 g. (45 o/o).

Bâtonnets prismatiques incolores (xylène), $F_{inst.}$ 224°-225°, peu solubles dans l'éthanol et l'éther, solubles dans le benzène, le toluène et le xylène, surtout à chaud.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,68 ; H, 6,71. — Tr. : C, 85,1 ; H, 6,7.

BIS(PHÉNYL-2'ÉTHYL)-9.10 ANTHRACÈNE, XXXVII, $C_{30}H_{26}$. — *a*) Hydrogénation des distyryl-9.10 anthracènes XVII. — La saturation des deux doubles liaisons de ces corps n'a pu être réalisée à température ordinaire en présence de Ni Raney. IH en solution acétique est également inactif à température ambiante ; par contre, une ébullition de plusieurs heures permet de réaliser cette hydrogénation, en donnant l'hydrocarbure XXXVII, $F_{inst.}$ 190°-191°.

b) Chauffé avec du diéthylèneglycol et de la potasse, pendant six heures, le monoacétylénique IX est hydrogéné, avec un bon rendement, en hydrocarbure XXXVII, identifié par l'épreuve du mélange.

c) Le diquinol III n'est réduit que lentement par IH aqueux. Avec l'acide acétique et Zn à chaud, il se forme XXXVII, mais la résinification est importante. — On met en suspension 0,3 g. de III dans

100 cm³ d'acide acétique, à température ordinaire, puis ajoute 5 cm³ de solution chlorhydrique de Cl_3Ti à 15 o/o et agite. Un précipité jaune apparaît rapidement ; on laisse quelques heures à température ordinaire. Rendement : 0,25 g. (90 o/o).

Aiguilles jaune pâle (cyclohexane), $F_{inst.}$ 190°-191°, peu solubles dans l'éthanol, l'éther, l'acide acétique, solubles dans le cyclohexane, surtout à chaud, et encore plus dans le benzène ; solutions jaune pâle douées d'une intense fluorescence violette.

Anal. : Calc. o/o : C, 93,22 ; H, 6,78. — Tr. : C, 93,2 ; H, 6,9.

Bis(phényl-2′éthyl)-9.10 dihydro-9.10 anthracène, XXXVIII, $C_{30}H_{28}$. — On fait bouillir pendant une vingtaine d'heures 0,5 g. de diacétylénique II dans 50 cm³ d'acide acétique saturé de gaz IH, en présence d'environ 1 g. de PO_2H_2Na. Après traitement habituel le rendement est de 0,2 g. (40 o/o). Aiguilles incolores (*n*-propanol), $F_{inst.}$ 116°-117°, assez solubles dans l'éther ; solutions non fluorescentes. La déshydrogénation par la *p*-benzoquinone ([42]) est réalisée par ébullition, pendant deux heures, d'une solution xylénique anhydre contenant deux molécules de quinone pour une de dihydrure. Après évaporation à sec, dissolution de la quinhydrone formée par l'eau chaude, on lave et recristallise dans le cyclohexane ; $F_{inst.}$ 190°-191°, pas de dépression en mélange avec XXXVII.

Anal. : Calc. o/o : C, 92,74 ; H, 7,26. — Tr. : C, 92,8 ; H, 7,2.

Phénylléthynyl-9(phényl-2″éthyl)-10 anthracène, IX, $C_{30}H_{24}$. — *a*) Préparation à partir du monoquinol acétylénique XV. — Dans un ballon à trois tubulures de 250 cm³, muni d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'une agitation mécanique, on introduit 1,93 g. de Mg, 10 cm³ d'éther anhydre et 1 cm³ de bromure de β-phényléthyle. On ajoute, en 40 minutes, encore 10 cm³ d'halogénure dilué par un égal volume d'éther, puis on chauffe pendant 30 minutes pour maintenir l'ébullition. On laisse refroidir après addition de 100 cm³ d'éther puis on introduit, par petites fractions, et toujours en agitant, 5 g. de monoquinol XV. Quinze minutes plus tard, on tiédit progressivement ; la suspension rouge brun, faiblement fluorescente en vert, se transforme peu à peu en une solution jaune brun assez fortement fluorescente en vert. On fait bouillir doucement, en agitant, pendant cinq heures ; on observe en fin d'opération la formation d'un précipité gommeux vert noir. Après hydrolyse par la glace en présence de $ClNH_4$, l'extraction à l'éther donne une solution orangée à fluorescence verte. L'évaporation à sec de telles solutions a toujours donné des résines brunes, qu'on n'a pas pu

([42]) G. Hugel et M. Lerer, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 1497.

faire cristalliser. Après concentration à 20 ou 25 cm³, on verse dans une ampoule à décanter, introduit 100 cm³ d'eau et 30 cm³ d'acide iodhydrique aqueux à 57 o/o. Par agitation, l'hydrocarbure apparaît sous forme de petits cristaux jaunes. On ajoute du bisulfite de sodium, décante, lave à l'eau, puis essore ; rendement : 5,1 g. (80 o/o).

b Préparation à partir du monoquinol saturé. — Du bromure d'éthyl-magnésium est préparé avec 1 cm³ de C_2H_5Br et 0,2 g. de Mg dans 4 cm³ d'éther. On ajoute ensuite 2 cm³ de phénylacétylène, fait bouillir doucement pendant 10 minutes après dégagement de l'éthane, dilue par 20 cm³ d'éther et laisse refroidir. La réaction de ce magnésien sur le monoquinol saturé, à l'ébullition, donne très souvent de l'anthracène ; il est préférable d'éliminer les traces de magnésium par décantation, et d'opérer à température ordinaire. On conduit la réaction de manière analogue à celle qui a fourni le diquinol saturé III : on décante le magnésien dans un tube contenant quelques billes de verre et 0,6 g. de monoquinol XXXVI recouvert de 10 cm³ d'éther anhydre. Le solide devient pâteux, verdâtre, la solution surnageante étant jaune. On bouche et agite pendant huit heures. Le traitement du mélange réactionnel est identique à celui de la technique indiquée plus haut ; rendement : 0,45 g. de IX (60 o/o).

Aiguilles jaune foncé (acide acétique), peu solubles dans l'éthanol et l'éther, assez solubles dans le benzène ; solutions jaunes ; fluorescence très intense, violette en milieu très dilué, verte aux concentrations plus élevées. Le point de fusion instantanée est double : 191°-192°, avec resolidification, et seconde fusion à 198°-199°.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,20 ; H, 5,80. — Tr. : C, 94,05 ; H, 6,0.

PHÉNYLACÉTYL-9(PHÉNYL-2″ETHYL)-10 ANTHRACÈNE, XLIII, $C_{30}H_{24}O$. — On dissout à chaud 1 g. de IX dans 300 cm³ d'acide acétique, puis on ajoute 10 cm³ de SO_4H_2 dilué par 20 cm³ d'acide acétique. On chauffe vers 100°, jusqu'à ce que la fluorescence soit disparue à peu près totalement, ce qui demande environ cinq minutes, puis on traite par la glace, essore et recristallise dans le *n*-propanol ; rendement : 0,8 g. (75 o/o). Cristaux jaune pâle (*n*-propanol), assez peu solubles dans l'éthanol et l'éther froids, encore moins dans le cyclohexane, solubles dans le benzène ; solutions jaune pâle non fluorescentes. $F_{inst.}$ 177°-178°.

Peu soluble dans le méthanol, la cétone se dissout en présence de KOH en donnant un énolate jaune-orangé. Elle n'a pas donné d'oxime, après ébullition prolongée (20 heures environ) dans la pyridine en présence de ClH, NH_2OH. Par barbotage d'oxygène dans une solution de cette cétone dans la potasse méthylique, une fluorescence bleu violet apparaît peu à peu. Après plusieurs jours d'oxydation, le traitement habituel donne du monoquinol saturé XXXVI, identifié par l'épreuve du mélange, rendement 50 o/o. Le solution aqueuse à

fluorescence violette, acidifiée, puis extraite à l'éther, a permis d'obtenir une petite quantité de petites plaques jaune pâle (deux cristallisations dans l'éthanol), $F_{inst.}$ 205°-207° ; ce produit, qui n'a pu être analysé, est facilement soluble dans CO_3HNa avec fluorescence violette. Contrairement à la dicétone XI, la monocétone XLIII n'est pas oxydée par SeO_2 en solution dans l'acide ou l'anhydride acétiques ; suivant la durée du chauffage, on recueille le produit initial ou des résines.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,96 ; H, 6,04 ; H mobile, 0,25. — Tr. : C, 89,8 ; H, 6,0 ; H mobile, 0,23.

(Hydroxy-1′phényl-2′éthyl)-9 (phényl-2″éthyl)-10 anthracène, XLIV, $C_{30}H_{26}O$. — On a constaté que la réduction de la cétone XLIII par AlH_4Li nécessite un excès de réactif et une durée assez longue pour réaliser une transformation complète. Pour une durée de réaction trop courte, une partie notable de la cétone est inchangée, bien que la réduction soit immédiatement perceptible par l'apparition d'une fluorescence violette. Une autre difficulté s'est ajoutée à la lenteur de la réaction, c'est que l'alcool obtenu fond à peu près à la même température que la cétone et que, de plus, le mélange ne présente pas de dépression du point de fusion. Mais on peut s'assurer de l'absence de cétone par l'impossibilité d'obtenir, avec l'alcool pur, une coloration orangée en présence de potasse méthylique. — On met en contact 0,2 g. de cétone et 20 cm³ d'éther contenant 0,5 g. de AlH_4Li. Il y a dissolution immédiate avec coloration jaune un peu orangé et fluorescence violette. On laisse pendant huit jours, à température ordinaire, en récipient bouché à l'émeri et paraffiné. Après hydrolyse par de l'éther saturé d'eau, puis addition d'eau et de SO_4H_2 à 10 o/o, on lave au CO_3HNa. On évapore et lave ; rendement : 0,16 g. (80 o/o). Cristaux jaunes (*n*-propanol), d'apparence semblables à ceux de la cétone, et assez solubles dans l'éther, un peu moins dans l'éthanol ; solutions jaune pâle fortement fluorescentes en violet. $F_{inst.}$ 174°-175° ; en mélange avec la cétone XLIII, $F_{inst.}$ 175°-176°.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,51 ; H, 6,51 ; H mobile, 0,25. — Tr. : C, 89,4 ; H, 6,8 ; H mobile, 0,22.

Styryl-9(phényl-2″éthyl)-10 anthracène, IV, $C_{30}H_{24}$. — *Isomère* IV*a* ($F_{inst.}$ 154°-155°). — On prépare un couple zinc-cuivre à partir de 3 g. de Zn en poudre et 20 cm³ de solution à 20 o/o de SO_4Cu. Après lavages à l'eau, à l'éthanol, on ajoute 0,3 g. de monoacétylénique IX et 100 cm³ d'éthanol, et porte au reflux, pendant six heures, à l'abri de la lumière. La fluorescence disparaît presque totalement. On filtre à chaud et concentre le filtrat à faible volume ; rendement : 0,24 g. (80 o/o). Aiguilles assez fines (cyclohexane), jaune pâle, $F_{inst.}$ 154°-155°, un peu solubles dans l'éthanol et le *n*-propanol, peu

solubles dans l'éther de pétrole et très solubles dans l'éther ; solutions jaune très pâle, fluorescence (violette) très faible.

Isomère IV*b* ($F_{inst.}$ 195°-196°). — *a*) La déshydratation du diquinol saturé III a lieu sous l'influence de l'acide acétique contenant IK et PO_2H_2Na. On a pris soin de vérifier que l'acide acétique additionné de ClH ou SO_4H_2 conduit au même résultat. — On chauffe à reflux pendant une heure un mélange de 0,21 g. de III, 0,2 g. de IK et 0,1 g. de PO_2H_2Na dans 15 cm³ d'acide acétique. Après addition d'un peu d'eau, on essore et lave ; rendement : 0,17 g. (90 o/o).

b) Par insolation, une solution éthérée, diluée, de IV*a*, de couleur jaune pâle et très peu fluorescente, devient rapidement jaune intense, et une fluorescence verte se manifeste. Après évaporation de l'éther, on obtient un mélange comprenant surtout des cristaux jaune franc, à côté de fines aiguilles jaune pâle réunies en touffes. On sépare par chromatographie sur alumine, le solvant étant le cyclohexane. C'est IV*b* qui est élué le premier, il n'y a pas de dépression du point de fusion en mélange avec un échantillon préparé par déshydratation de III. La poursuite de l'élution donne le composé jaune pâle qu'on n'a pas étudié.

c) La déshydratation de l'alcool XLIV a été réalisée à l'aide d'acide acétique seul (reflux prolongé), ou, mieux, en présence de IK, à chaud, ou, encore mieux, par addition de ClH à température ambiante. — On dissout 24 mg. d'alcool XLIV dans 5 cm³ d'acide acétique, ajoute 1 cm³ de ClH pur et abandonne à température ordinaire pendant une nuit. On centrifuge et lave les aiguilles jaunes formées ; rendement 21,8 mg. de IV*b* pur (95 o/o), identifié par l'épreuve du mélange.

Aiguilles jaune franc (benzène), F_{inst} 195°-196°, peu solubles dans l'éthanol, l'éther, l'acide acétique, plus solubles dans le benzène ; solutions jaunes douées d'une assez forte fluorescence verte.

Les deux hydrocarbures IV ne sont pas hydrogénés si on les soumet à l'action de l'hydrogène en présence de Ni Raney, à pression et température ordinaires, le solvant étant l'acétate d'éthyle. Au contraire, IH en solution acétique, par un contact de quelques heures à température ambiante (agitation avec des billes de verre), les transforme en hydrocarbure saturé XXXVII, identifié par l'épreuve du mélange. Cette hydrogénation est plus facile que celle des distyryl-9.10 anthracènes XVII, qui nécessite une ébullition de plusieurs heures.

Anal. : Calc. o/o : C, 93,71 ; H, 6,29. — Tr. (IV*a*) C, 93,4 ; H, 6,35 ; (IV*b*) C, 93,55 ; H, 6,25.

PHÉNYLGLYOXYLYL-9(PHÉNYL-2″ÉTHYL)-10ANTHRACÈNE, XLV, $C_{30}H_{22}O_2$. — Par rapport aux réactions d'oxydation du dichlorostyryl-9 phényléthynyl-10 anthracène VII (chapitre II) et surtout du diacétylénique II (chapitre I), l'oxydation permanganique du monoacétylénique IX est

plus simple et donne un meilleur rendement, même dans des conditions assez rudes (ébullition prolongée). Cette simplicité est vraisemblablement due à la saturation d'une des deux chaînes latérales, qui doit mieux résister à l'oxydation qu'une chaîne acétylénique ou qu'une double liaison dihalogénée. — On porte à l'ébullition pendant deux heures, un mélange de 0,5 g. de IX et 1,7 g. de MnO_4K dans 35 cm^3 d'acétone. Après traitement, le rendement est de 0,45 g. d'α-dicétone (80 o/o).

Aiguilles orangées (acide acétique), F_{inst} 158°-159°, peu solubles dans l'éthanol et l'éther ; solutions orangées non fluorescentes.

Anal. : Calc. o/o : C, 86,93 ; H, 5,35. — Tr. C, 86,85 ; H, 5,35.

Phénacyl-9 (phényl-2″éthyl)-10 anthracène, X, $C_{30}H_{24}O$. — L'huile brute provenant de la réaction du bromure de β-phényléthylmagnésium sur 1 g. de monoquinol XV est dissoute dans 15 cm^3 d'acide acétique. On fait bouillir durant 10 minutes, ajoute 2 g. de IK et 2 g. de PO_2H_2Na et chauffe encore quelques minutes à l'ébullition. On essore les aiguilles jaune pâle formées ; rendement 0,51 g. (40 o/o) en cétone exempte d'hydrocarbure IX. Une prolongation du chauffage préalable avec l'acide acétique seul diminue le rendement (35 o/o pour une ébullition de 30 minutes) ou même l'annule après trois heures d'ébullition, alors que, par addition immédiate de IK et PO_2H_2Na, on obtient un mélange de IX et de X.

Aiguilles jaune très pâle (acide acétique), F_{inst} 224°-225°, peu solubles dans l'éthanol, l'éther, le benzène et l'acide acétique froid ; solutions non fluorescentes. Cette cétone est moins soluble dans la potasse méthylique que son isomère XLIII, et ne donne qu'une coloration orangée faible ; d'ailleurs, la méthode de Zerewitinoff ne permet pas d'observer la présence d'hydrogène mobile, même à chaud.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,96 ; H, 6,04. — Tr. C, 89,75 ; H, 6,15.

Par ébullition pendant deux heures d'une suspension de X dans un mélange de diéthylèneglycol et d'hydrate d'hydrazine contenant de la potasse, puis chauffage pendant dix heures à 200°, on isole, après extraction et recristallisation dans le cyclohexane, de l'hydrocarbure saturé XXXVII, identifié par l'épreuve du mélange. Fait curieux, la réduction de X par AlH_4Li en solution éthérée à température ordinaire, ou par BH_4K, en milieu méthylique, à l'ébullition ou même à froid, conduit au même hydrocarbure XXXVII, également identifié par l'épreuve du mélange. On a vérifié que le produit brut de la réduction ne donnait pas d'hydrocarbure IV*b* par chauffage avec CH_3CO_2H contenant ClH.

Oxime, $C_{30}H_{25}ON$. — Sur de petites quantités (quelques milligrammes), on a pu opérer en milieu éthylique en libérant NH_2OH de son chlorhydrate par CH_3CO_2K, mais la réaction est très incom-

plète si on opère sur 1 dg. avec ce procédé ; on a eu recours à la pyridine. — On chauffe au reflux pendant sept heures un mélange de 0,16 g. de cétone, 0,3 g. de ClH,NH_2OH et 20 cm^3 de pyridine ; une fluorescence violette apparaît rapidement. Après dilution par de l'eau, extraction à l'éther et lavages, on obtient 0,12 g. d'oxime (rendement : 75 o/o). Aiguilles jaunes (*n*-propanol), $F_{inst.}$ 227°-228 ; il y a dépression en mélange avec X. Peu soluble dans l'éther et le méthanol, l'oxime donne des solutions fluorescentes en violet, alors que X n'est pas fluorescente. L'hydrolyse est assez difficile et nécessite une ébullition prolongée dans l'acide acétique chargé de ClH ; elle redonne la cétone X, qu'on a identifiée.

Anal. : Calc. o/o : C, 86,71 ; H, 6,07 ; N, 3,37. — Tr. : C, 86,55 ; H, 5,85 ; N, 3,25.

CHAPITRE IV

DIPHÉNACYL-9,10 ANTHRACÈNE ET COMPOSÉS APPARENTÉS

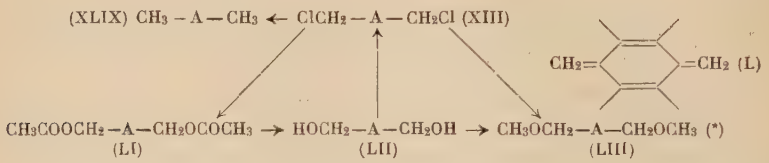
On a préparé le diphénacyl-9,10 anthracène, XII ([43]), afin de comparer ses propriétés à celles de son isomère, le bis(phénylacétyl)-9,10 anthracène, XI (chapitre premier), et aussi pour apporter une nouvelle preuve, indirecte, de la structure de ce dernier.

Le point de départ de la synthèse de la dicétone XII est le bis(chlorométhyl)-9,10 anthracène, XIII, déjà connu et étudié ([44]) ([45]) ([46]). Ce composé est d'une couleur jaune intense, alors que l'hydrocarbure correspondant, le diméthyl-9,10 anthracène, XLIX ([47]), n'est que jaune très pâle. Un tel effet bathochrome pouvant apparaître anormal pour le simple remplacement de deux radicaux CH_3 par deux radicaux CH_2Cl, on a jugé utile de confirmer la formule admise pour XIII en préparant quelques dérivés de celui-ci. La réduction catalytique de XIII (Pd sur CO_3Ca) donne facilement l'hydrocarbure XLIX ci-dessus, dont ce pourrait être une méthode de préparation. Par contre, avec Zn en poudre et CH_3OH, on obtient un produit amorphe jaune, exempt d'halogène. Si on essaie de substituer les deux atomes de chlore par de l'iode (par INa dans l'acétone), de l'iode est libéré et

([43]) G. Rio, *C. R. Ac. S.*, 1953, **236**, 496.
([44]) I. G. Farbenindustrie, BF 695095, *Chem. Zentralblatt*, 1931, I, 2396 ; DRP 533850, *Chem. Zentralblatt*, 1932, II, 3159.
([45]) I. Ia. Postovskii et N. P. Bedniaguina, *J. Chim. gén. U. R. S. S.*, 1937, **7**, 2919 ; *Chem. Zentralblatt*, 1938, II, 3920.
([46]) G. M. Badger et J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1939, 802.
([47]) E. de Barry Barnett et M. A. Matthews, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1926, **59**, 1429.

il se forme également un produit amorphe jaune exempt d'halogène. Il est possible que l'on obtienne, dans les deux cas, des polymères du diméthylène-9,10 dihydro-9,10 anthracène, L, qui est lui-même inconnu, et vraisemblablement peu stable tout comme ses analogues benzénique et naphtalénique ([48]).

Le bis(acétoxyméthyl)-9,10 anthracène, LI, qui est connu, et de couleur jaune pâle, a été préparé, entre autres procédés, par action de CH_3CO_2K en milieu acétique sur le composé dichloré XIII ([46]) ; on l'a obtenu dans un essai de préparation du dialdéhyde correspondant suivant la méthode de Sommelet modifiée ([49]), c'est-à-dire avec l'hexaméthylènetétramine en solution acétique. Ce diester LI donne par saponification le bis(hydroxyméthyl)-9,10 anthracène LII, jaune pâle, qui, lui, était inconnu, et qui a permis de revenir au composé dichloré XIII par chloruration. L'éthérification du diol LII fournit le bis(méthoxyméthyl)-9,10 anthracène, LIV, jaune pâle, non décrit également; ce dernier se forme aussi par action du méthanol sur XIII.

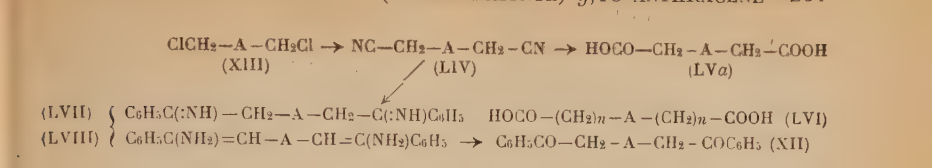


En vue de préparer le diphénacyl-9,10 anthracène, XII, on a transformé le composé dichloré XIII en dinitrile correspondant, l'anthranylènediacétonitrile, LIV, par action de NCK en milieu acétonique. Ce composé a été hydrolysé, par la potasse glycolique à chaud, en diacide, LV*a*, dont on a préparé le dichlorure et le diester éthylique, LV*b*. Cet acide anthranylènediacétique, LV*a*, est le second terme ($n = 1$) de la série des diacides du type LVI, les homologues $n = 0$ ([50]), $n = 2$ ([45]) et $n = 3$ ([51]) étant déjà connus. Des auteurs ([50]) ont prétendu avoir préparé LV*a*, mais ils n'ont donné ni description du corps, ni technique opératoire pour le préparer.

On a obtenu le diphénacyl-9,10 anthracène par action de C_6H_5MgBr sur le dichlorure du diacide LV*a*, mais le rendement étant très faible, on a préféré utiliser directement le dinitrile LIV. Le grignardage de ce dernier donne la dicétimine LVII ; celle-ci, de couleur orangé-

---

([48]) H. J. Hagemeyer, *U. S. P.* 2481742, *Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 4504 ; M. Szwarc, *Disc. Faraday. Soc.*, 1947, n° 2, 46, *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 5759.
([49]) C. Hewett, *J. Chem. Soc.*, 1940, 293 ; G. M. Badger, *ibid.*, 1941, 535.
(*) — A — représente le diradical anthranylène (ou anthrylène-9,10).
([50]) H. Beyer et H. Fritsch, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 494.
([51]) H. Beyer, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1937, **70**, 1101.



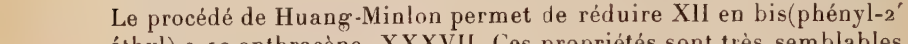
rouge, non fluorescente en solution, forme un dichlorhydrate et, par l'anhydride acétique, un dérivé NN'-diacétylé, jaune. L'hydrolyse de la dicétimine est beaucoup plus facile que celle du bis(iminobenzyl)-9,10 anthracène ([25]), pourtant étroitement apparenté, puisqu'il suffit de la chauffer avec de l'acide acétique contenant un peu d'eau pour obtenir la dicétone attendue, XII, jaune pâle. La différence marquée entre les couleurs de XII et de LVII suggère que, si le premier composé possède la structure dicétonique normale, le second doit vraisemblablement exister plutôt sous la forme tautomère bis(ènamine), LVIII, que sous la forme dicétimine, LVII. La cause en serait la résonance des fonctions aminées avec le noyau anthracénique, par l'intermédiaire des doubles liaisons styryliques. Une telle résonance pourrait théoriquement se manifester aussi dans le cas de la forme bis(ènolique) de la dicétone XII, mais il est bien connu que, vis-à-vis de la forme cétimine, la forme ènamine est plus favorisée que l'ènol ne l'est par rapport à la cétone. Pour d'autres imines simples ([52]), ou surtout complexes, telles que l'ester β-aminocrotonique, l'α-aminochalcone ([53]), on a admis également des structures d'ènamines, celles-ci offrant, de façon analogue, de plus grandes possibilités de résonance que les formules des imines correspondantes. L'effet hypsochrome (de l'orangé rouge au jaune) que l'on constate par acétylation de LVIII est comparable à celui que l'on observe par acylation du diamino-9,10 anthracène ([54]), qui est de couleur rouge, et dont les diamides correspondants sont jaunes ; on peut d'ailleurs considérer cette diamine comme un vinylogue inférieur de la bis(ènamine) LVIII. La facilité d'hydrolyse en dicétone n'est pas en désaccord avec l'adoption de la formule bis(ènamine), puisque des ènamines de structures certaines, comme celles citées plus haut, ou mieux l'α-pipéridinochalcone (chez laquelle n'existe aucune possibilité de tautomérie) ([55]), présentent également une faible résistance aux agents d'hydrolyse.

La dicétone XII étant ainsi obtenue assez facilement, on en a étudié quelques propriétés. Elle se dissout plus difficilement que son isomère dans la potasse méthylique en donnant une coloration oran-

---

([52]) W. Krabbe, A. Seher et E. Polzin, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1892 ; A. Seher, *Ang. Chem.*, 1950, **62**, 482.
([53]) Ch. Dufraisse et H. Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, **41**, 850.
([54]) N. N. Vorojtzoff et B. P. Chkitine, *J. Chim. gén. U. R. S. S.*, 1940, **10**, 883 ; *Chem. Zentralblatt*, 1941, I, 889 ; B. Schiedt, *J. prakt. Chem.*, 1941, **157**, 203.
([55]) Ch. Dufraisse et H. Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, **41**, 1370.

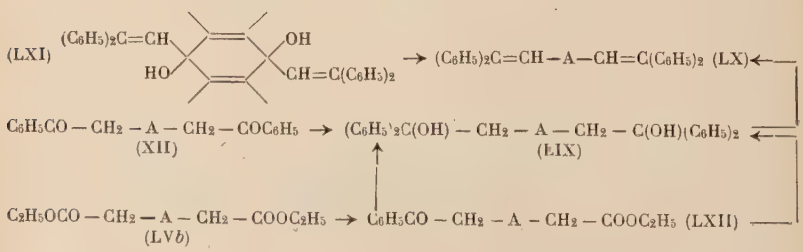
gée, alors que l'ènolate de XI est rouge ; elle ne possède pas d'hydrogène mobile. Contrairement à XI, elle donne une dioxime, dont la couleur, jaune, indique que sa structure est probablement semblable à celle de la dicétone XII et non à celle de la bis(ènamine), LVIII. Le procédé de Huang-Minlon permet de réduire XII en bis(phényl-2′ éthyl)-9,10 anthracène, XXXVII. Ces propriétés sont très semblables à celles d'une autre cétone décrite au chapitre III, le phénacyl-9 (phényl-2″ éthyl)-10 anthracène, X, ce qui au passage, confirme la structure de cette dernière.



Comme la dicétone XI, l'isomère XII est réduit par AlH_4Li en diol correspondant, le bis(hydroxy-2′ phényl-2′ éthyl)-9,10 anthracène, XXIII, dont on a indiqué au chapitre premier la déshydratation en l'isomère de fusion élevée du distyryl-9,10 anthracène, XVII*c*. L'oxydation des méthylènes de la dicétone XII par l'anhydride sélénieux est, par contre, plus difficile que dans le cas de XI, et la tétracétone XXVI n'a été obtenue qu'avec un faible rendement.

En poursuivant la comparaison des propriétés des dicétones XI et XII, on a constaté que, si les organométalliques ne réagissent pas sur la première, le phényllithium transforme la seconde en un diol bitertiaire, le bis(hydroxy-2′ diphényl-2′, 2′-éthyl)-9,10 anthracène, LIX. Celui-ci a été obtenu aussi en traitant par le même réactif le diester anthranylènediacétique, LV*b*. La parenté des diols XXIII et LIX a conduit à étudier la déshydratation de ce dernier, qui donne le diéthylénique LX dont les propriétés sont voisines de celles du diéthylénique plus simple XVII*c*. La similitude des deux séries de composés est complétée, pour confirmation de la structure admise, par un autre mode de préparation de l'hydrocarbure LX, qui est la réduction du diquinol LXI, non isolé, formé par action du réactif de Grignard correspondant, $(C_6H_5)_2C{=}CHMgBr$, sur l'anthraquinone.

Si on fait réagir le bromure de phénylmagnésium sur le diester du diacide, LV*b*, on n'obtient pas le diol LIX, ni même le dicétone XII, mais un produit jaune très pâle, non fluorescent en solution, qui est vraisemblablement le cétoester LXII ; on a pu transformer ce dernier en diol LIX par action de C_6H_5Li.



La différence nettement tranchée que l'on observe entre les propriétés des cétones XI et XLIII (chapitre III), d'une part, et celles des cétones X et XII, d'autre part, s'explique sans difficulté à l'aide de la notion d'encombrement stérique. Les carbonyles encombrés des cétones du premier groupe ne peuvent ni s'oximer, ni réagir par addition avec les organomagnésiens. Mais l'attaque, par ces derniers réactifs, ou par un alcali, des méthylènes situés en α des carbonyles, permet de caractériser un atome d'hydrogène mobile par carbonyle, et donne des énolates dont la formation est rendue visible par leurs colorations. Au contraire, pour le second groupe, les carbonyles moins encombrés réagissent avec NH_2OH et, par addition, avec les organométalliques ; en compensation, les méthylènes sont encombrés, ce qui explique la difficulté de réaction avec les alcalis, l'absence d'hydrogène mobile, et la lenteur de l'oxydation par l'anhydride sélénieux.

Partie expérimentale.

Bis(chlorométhyl)-9,10 anthracène, XIII, $C_{16}H_{12}Cl_2$. — On a utilisé le procédé connu ([44])([45]) ; $F_{inst.}$ 276°-277° (décomp.) [F([45]) : 263°-264° ; température de décomposition sans fusion ([46]) : 204°-205°]. La manipulation de ce composé nécessite des précautions, car le contact avec la peau cause de l'irritation cutanée, tenace et désagréable, avec œdème.

La réduction en diméthyl-9.10 anthracène, XLIX, a été réalisée par agitation, en atmosphère d'hydrogène, d'une suspension de 0,14 g. de XIII et de 2 g. de CO_3Ca chargé de 2 o/o de Pd (Busch), dans 150 cm^3 d'acétate d'éthyle. L'absorption de l'hydrogène demande 15 minutes environ, et une fluorescence violette apparaît. Rendement 0,06 g. (60 o/o), en XLIX, $F_{inst.}$ 179°-180°, identifié par l'épreuve du mélange.

Bis(acétoxyméthyl)-9,10 anthracène, LI, $C_{20}H_{18}O_4$. — Ce composé, $F_{inst.}$ 224°-225°, ([46]) déjà préparé par chauffage de XIII avec CH_3CO_2K et CH_3CO_2H ([46]), est obtenu, avec une technique à peu près identique, en remplaçant CH_3CO_2K par l'hexaméthylène tétramine ; ce réactif a été utilisé en vue de préparer le dialdéhyde correspondant (modification de la méthode de Sommelet).

Bis(hydroxyméthyl)-9,10 anthracène, LII, $C_{16}H_{14}O_2$. — On chauffe, vers 150°-160°, pendant une heure, un mélange de 1,5 g. de diester LI et 1,5 g. de KOH dans 120 cm^3 d'éthylèneglycol, puis on dilue par un peu d'eau ; rendement 0,9 g. (80 o/o). Aiguilles jaune pâle (éthylèneglycol), sublimables, $F_{inst.}$ 304°-305°, peu solubles dans la plupart des solvants, sauf l'éthylèneglycol à chaud ; solutions jaune pâle douées d'une fluorescence violette. Par chauffage avec $SOCl_2$, le diol

se dissout assez rapidement, et la précipitation par l'eau donne le dérivé dichloré XIII, $F_{inst.}$ 276°-277° (pas de dépression en mélange).

Anal. : Calc. o/o : C, 80,65 ; H, 5,92. — Tr. : C, 80,7 ; H, 6,2.

Bis(méthoxyméthyl)-9.10 anthracène, LIII, $C_{18}H_{18}O_2$. — *a*) La réaction du méthanol, en présence de SO_4H_2, sur le diol précédent, LII, donne ce diéther LIII.

b) Le composé dichloré XIII est transformé en diéther par le méthanol, en présence de KOH, de HCO_2K ou de CO_3Ca. — On chauffe au reflux une suspension de 0,55 g. de XIII dans 35 cm³ de méthanol contenant 1 g. de CO_3Ca précipité. Au bout de quelques heures, l'insoluble jaune franc initial est disparu ; on filtre à chaud. Le diéther précipite par refroidissement ; rendement 0,32 g. (60 o/o). Les liqueurs-mères, diluées par de l'eau, laissent précipiter un composé incolore, non fluorescent en solution, dont nous nous proposons l'étude.

Petites aiguilles jaune pâle (*n*-propanol ou *n*-butanol), $F_{inst.}$ 181°-182°, solubles dans le méthanol, plus solubles dans l'éther et le benzène ; solutions douées d'une fluorescence violette (peu intense dans l'éther).

Anal. : Calc. o/o : C, 81,17 ; H, 6,81. — Tr. : C, 81,3 ; H, 6,7.

Anthranylènediacétonitrile, LIV, $C_{18}H_{12}N_2$. — A une suspension de 10 g. de dérivé dichloré XIII dans 350 cm³ d'acétone, on ajoute une solution de 20 g. de NCK dans 25 cm³ d'eau. On fait bouillir jusqu'à disparition du produit initial, jaune franc, peu soluble (2 heures à 2 h. 30). On concentre à faible volume et recristallise le produit brut dans l'anisole ; rendement 7 g. (75 o/o). Bâtonnets jaune pâle (anisole), $F_{inst.}$ 346°-348° (décomp.), peu solubles dans les solvants usuels ; solutions jaune pâle non fluorescentes. LIV donne une intense coloration verte avec la potasse méthylique.

Anal. : Calc. o/o : C, 84,35 ; H, 4,72 ; N, 10,93. — Tr. C, 83,95 ; H, 4,5 ; N, 10,85.

Acide anthranylènediacétique, LV*a*, $C_{18}H_{14}O_4$. — La faible solubilité du dinitrile LIV dans les solvants, méthanol, éthanol, éthylglycol, rend l'hydrolyse alcaline assez longue. On a utilisé la technique suivante. On chauffe à l'ébullition, pendant dix heures, une suspension de 5 g. de LIV dans 100 cm³ d'éthylèneglycol contenant 10 g. de KOH. Après refroidissement, dilution par l'eau, filtration d'un insoluble brun, on précipite LV*a* par SO_4H_2, puis lave à l'éthanol et à l'éther ; rendement 4,5 g. (75 o/o). Microcristaux jaune pâle (éthylèneglycol), $F_{inst.}$ 407-409° (décomp.), peu solubles dans les solvants courants ; solutions organiques, et solutions aqueuses des sels alcalins, fortement fluorescentes en violet. LV*a* est facilement soluble à chaud dans l'anhydride acétique avec lequel il forme un

solvate, cristallisé en feuillets mordorés ; la désolvatation se fait progressivement par chauffage. La méthode de Zerewitinoff, bien qu'elle donne des résultats variables, a permis de conclure à la présence d'atomes d'hydrogène mobile, et par conséquent d'exclure l'éventualité de la formation, du moins dans les conditions opératoires, d'un anhydride mixte qui, lui, ne doit pas posséder d'hydrogène mobile.

Anal. : Calc. o/o : C, 73,46 ; H, 4,79 ; P. M., 294,3. — Tr. : C, 73,7 ; H, 5,0 ; P. M., 296.

Dichlorure d'anthranylènediacétyle, $C_{18}H_{12}O_2Cl_2$. — Il a été obtenu par action sur LV*a*, de $SOCl_2$ dilué par un peu d'éther anhydre ; l'addition de pyridine, préconisée pour la préparation du dichlorure d'anthranylènedipropionyle ([45]), a provoqué ici une résinification rapide. — On chauffe au reflux une suspension de 0,5 g. de LV*a*, finement pulvérisé, dans 40 cm³ de $SOCl_2$, additionné de 5 cm³ d'éther anhydre afin d'activer la dissolution du diacide. Au bout de 45 minutes, tout le produit initial étant passé en solution, on évapore à sec sous vide et à la plus basse température possible, puis lave avec un peu d'éther anhydre ; rendement : 0,45 g. (80 o/o). Les essais de recristallisation, dans le benzène anhydre, ont conduit à une résinification notable. Cristaux jaune pâle, $F_{inst.}$ vers 235°, peu solubles dans l'éther et le benzène anhydres ; solutions non fluorescentes. L'analyse n'a pas été faite par suite de l'instabilité du corps, mais la constitution n'est pas douteuse puisqu'il donne facilement le diester correspondant.

Anthranylènediacétate d'éthyle, LV*b*, $C_{22}H_{22}O_4$. — On peut l'obtenir par action du diacide LV*a* ou de son dichlorure sur l'éthanol en présence de ClH ; les techniques sont à peu près identiques. On chauffe à reflux pendant douze heures un mélange de 2,1 g. de diacide, 200 cm³ d'éthanol et 30 cm³ de ClH pur. Le diester précipite par refroidissement, rendement : 1,8 g. (70 o/o). Aiguilles jaune pâle (éthanol), $F_{inst.}$ 163°-164°, solubles dans l'éthanol froid, assez solubles dans l'éther ; solutions douées d'une forte fluorescence violette.

Anal. : Calc. o/o : C, 75,40 ; H, 6,33. — Tr. : C, 75,1 ; H, 6,1.

Bis(aminostyryl)-9,10 anthracène, LVIII, $C_{30}H_{24}N_2$. — On prépare du bromure de phénylmagnésium à partir de 2,88 g. de Mg et 13,4 cm³ de C_6H_5Br dans 30 cm³ d'éther anhydre, puis introduit 5,12 g. de dinitrile LIV, 50 cm³ de toluène sec et chauffe au reflux pendant six heures, en agitant mécaniquement. Après hydrolyse, une partie du produit, peu soluble, est essorée ; on recueille une seconde

fraction par évaporation des liqueurs organiques; rendement : 4 à 4,5 g. (environ 50 o/o).

Microcristaux orangé-rouge (anisole), $F_{inst.}$ 302°-303°, peu solubles dans la plupart des solvants, sauf dans l'aniline et l'anisole à chaud ; solutions orangées non fluorescentes. Après recristallisation dans l'anisole, le composé retient environ 5 o/o de ce solvant, dont on ne le débarrasse complètement que par un chauffage de plusieurs heures à 200° sous vide.

Anal. : Calc. o/o : C, 87,34 ; H, 5,87 ; N, 6,69 ; H mobile, 0,49 (2 atomes). — Tr. : C, 87,15 ; H, 6,0 ; N, 6,55 ; H mobile, 0,49.

Dichlorhydrate. — Ce corps est obtenu en faisant passer un courant de gaz ClH sec dans une solution de bis(ènamine) dans du benzène sec ; le dichlorhydrate précipite rapidement. Il se décompose peu à peu et sa couleur, initialement jaune gris, devient brunâtre ; il est hydrolysé facilement par une solution aqueuse de CO_3HNa, avec retour à la bis(ènamine) libre.

Anal. : Calc. o/o : Cl, 14,61. — Tr. : Cl, 14,3.

Bis(acétamidostyryl)-9,10 anthracène, $C_{34}H_{28}O_2N_2$. — On chauffe à 110°, pendant trente minutes environ, 0,22 g. de bis(ènamine) LVIII, bien broyée, avec 3 cm³ d'anhydride acétique ; le produit initial, orangé-rouge, se dissout peu à peu, et un précipité jaune se forme ; rendement : 0,25 g. (90 o/o). Très petites aiguilles jaunes (acétamide), $F_{inst.}$ 373°-375° (décomp.), très peu solubles dans les solvants courants, un peu solubles dans l'anhydride acétique, un peu plus dans le mélange diphényle-oxyde de phényle, et surtout dans l'acétamide à chaud. L'hydrolyse, par ClH en éthanol à chaud, donne directement la dicétone XII.

Anal. : Calc. o/o : C, 82,23 ; H, 5,68 ; N, 5,64. — Tr. : C, 82,45 ; H, 5,85 ; N, 5,65.

Diphénacyl-9,10 anthracène, XII, $C_{30}H_{22}O_2$. — *a*) La réaction de C_6H_5MgBr sur le dichlorure d'anthranylènediacétyle a été réalisée par addition du magnésien, préparé à partir de 0,21 cm³ de C_6H_5Br et 0,5 g. de Mg, à une suspension refroidie de 0,033 g. de dichlorure dans 10 cm³ d'éther anhydre. Après quelques minutes de réaction, on traite comme d'habitude. Le rendement en cétone est faible (10 o/o environ) et on n'a pas cherché à l'améliorer car la seconde méthode est plus pratique.

b) On hydrolyse le bis(aminostyryl)-9,10 anthracène, LVIII, par chauffage à l'ébullition d'une suspension de 0,8 g. de celui-ci dans 4 cm³ d'acide acétique additionné de 1 cm³ d'eau. Quand tous les

cristaux orangé-rouge de produit initial, peu soluble, ont disparu, remplacés par un précipité jaune, on isole 0,75 g. (rendement 95 o/o) de XII. Il n'y a pas de dépression du point de fusion par mélange des produits des deux méthodes de préparation.

Cristaux jaune clair (xylène), $F_{inst.}$ 274°-275°, peu solubles dans l'éthanol, l'éther, l'acide acétique, un peu plus dans le benzène, le xylène, l'éthylèneglycol et le dioxane, surtout à chaud ; solutions non fluorescentes. La dissolution dans la potasse méthylique est difficile (coloration orangée).

Anal. : Calc. o o : C, 86,93; H, 5,35 ; H mobile, 0,48. — Tr. : C, 86.85; H 5,6 ; H mobile, o.

La réduction en bis(phényl-2′éthyl)-9.10 anthracène, XXXVII, est réalisée par ébullition (vers 150°), dans le diéthylèneglycol contenant de la potasse et de l'hydrate d'hydrazine, puis chauffage à 200° pendant plusieurs heures ; XXXVII a été caractérisé par l'épreuve du mélange avec un échantillon préparé par réduction du diquinol correspondant. L'oxydation de XII par SeO_2 en solution acétique bouillante ne donne, même après une ébullition prolongée, qu'un faible rendement en tétracétone, XXVI, identifiée par son point de fusion instantanée ; il y a une résinification notable.

Dioxime, $C_{30}H_{24}O_2N_2$. — L'oximation de XII ne se fait pas en milieu propylique en présence de CH_3CO_2K ; on a dû utiliser la pyridine. On porte à l'ébullition, pendant deux heures, une solution de 0,22 g. de XII et 0,27 g. de ClH, NH_2OH dans 30 cm^3 de pyridine. Après précipitation, lavages, puis recristallisation dans la pyridine, le rendement est de 0.15 g. (65 o/o). Un chauffage prolongé (huit heures et plus) détermine la formation, aux dépens de la dioxime, d'un composé incolore, plus soluble, et qu'on n'a pas étudié. Cette dioxime s'obtient également, dans les mêmes conditions, à partir de la bis(ènamine) LVIII. Aiguilles jaunes (pyridine), $F_{inst.}$ 326°-328°, peu solubles dans l'éther, l'éthanol, le propanol, plus solubles dans l'éthylglycol, l'éthylèneglycol et la pyridine ; solutions douées d'une fluorescence violette assez intense.

Anal. : Calc. o/o : C, 81,06 : H, 5,44 ; N, 6,30. — Tr. : C, 80,9 ; H, 5.4 ; N, 6,25.

BIS(HYDROXY-2′PHÉNYL-2′ÉTHYL)-9.10 ANTHRACÈNE, XXIII, $C_{30}H_{26}O_2$. — On n'a pu obtenir ce diol par hydrogénation catalytique de XII, en milieu éthylique, en présence de Ni Raney. — On met en contact pendant plusieurs jours 0,33 g. de XII, 0,5 g. de AlH_4Li et 30 cm^3 d'éther anhydre. Le produit initial se dissout peu à peu, cependant qu'un précipité de couleur beige apparaît, et que la solution prend une fluorescence violette. On hydrolyse quand la dicétone a disparu

complètement, puis recristallise dans l'éthanol à 80 o/o ; rendement : 0,23 g. (70 o/o) ; les liqueurs-mères contiennent, en plus de ce corps, un autre composé, plus soluble, cristallisé en petites aiguilles, et qu'on n'a pas isolé à l'état pur. Cristaux à base hexagonale (éthanol à 80 o/o), $F_{inst.}$ 177°-178°, solubles dans l'éther et l'éthanol ; solutions douées d'une forte fluorescence violette. Ce diol retient un peu de solvant (eau ou éthanol), et il a fallu le chauffer plusieurs heures sous vide à 140°-160° pour le sécher complètement.

Anal. : Calc. o/o : C, 86,09 ; H, 6,26 ; H mobile, 0,48. — Tr. : C, 85,65 ; H, 6,4 ; H mobile, 0,50.

Bis(hydroxy-2'diphényl-2', 2'éthyl)-9.10 anthracène, LIX, $C_{42}H_{34}O_2$. — *a*) La réaction de C_6H_5Li sur le diester LV*b* est réalisée par chauffage à l'ébullition, pendant quatre heures, de 1,05 g. de LV*b* et de C_6H_5Li préparé en milieu éthéré avec 0,42 g. de Li et 3,5 cm^3 de C_6H_5Br ; rendement 1,2 g. (70 o/o).

b) Dans le cas de la dicétone XII, on chauffe pendant 2 h. 30 un mélange de solution éthérée de C_6H_5Li, obtenue à partir de 0,14 g. de Li et 1 cm^3 de C_6H_5Br, et de 0,1 g. de XII ; rendement 0,12 g. (90 o/o). Le point de fusion montre que les deux procédés conduisent au même corps. Microcristaux jaune très pâle (dioxane). $F_{inst.}$ 307°-308°, peu solubles dans les solvants courants, sauf le dioxane ; les solutions présentent une fluorescence violette.

Anal. : Calc. o/o ; C, 88,38 ; H, 6,01 ; H mobile, 0,35. — Tr. : C, 88,25 ; H, 5,8 ; H mobile, 0,38.

Bis(phénylstyryl)-9.10 anthracène, LX, $C_{42}H_{30}$. — *a*) La déshydratation du diol LIX se fait par chauffage, pendant environ quinze minutes, d'une solution de 0,2 g. de LIX dans 10 cm^3 d'anhydride acétique, à laquelle on a ajouté une goutte de SO_4H_2. Le précipité jaune est essoré ; rendement 0,13 g. (70 o/o).

b) Réduction du diquinol formé à partir de $(C_6H_5)_2C=CHMgBr$ et d'anthraquinone. — Le magnésien est préparé avec 10 g. de bromo-2 diphényl-1,1 éthylène et 1 g. de Mg dans 10 cm^3 d'éther anhydre, par ébullition pendant une heure. On ajoute 1 g. d'anthraquinone, 40 cm^3 de toluène et on fait bouillir, en agitant, pendant quatre heures. Après traitement habituel, élimination de l'anthraquinone par action de $S_2O_4Na_2$ et évaporation de la solution organique, on obtient un mélange de diquinol LXI et de tétraphényl-1,1,4,4 butadiène, sous-produit de la préparation du magnésien. On n'a pas séparé ce diquinol, mais on l'a réduit directement en hydrocarbure. On fait bouillir le diquinol brut avec 1,5 g. de IK, 2 g. de PO_2H_2Na et 100 cm^3 d'acide acétique. On essore à chaud le précipité jaune formé qui, après lavages, est recristallisé deux fois dans le xylène.

Le produit obtenu contient du tétraphényl-1,1,4,4 butadiène, qu'on élimine par sublimation partielle, sous 1 mm. environ, à 190°-200°, pendant six heures ; le sublimat est constitué par le sous-produit, et le résidu, pesant 0,28 g., est l'hydrocarbure LX pur. On en récupère encore 0,05 g. à partir des liqueurs-mères xyléniques ; rendement total 13 o/o. Le mélange avec le produit de déshydratation du diol LIX ne présente pas de dépression du point de fusion.

Petites aiguilles jaune serin, $F_{inst.}$ 293°-294°, peu solubles dans l'éther, l'éthanol, le benzène, l'acide acétique, assez solubles à chaud dans le xylène et l'anhydride acétique ; les solutions, jaunes, présentent une fluorescence verte.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,34 ; H, 5,66. — Tr. : C, 94,15 ; H, 5,7.

PHÉNACYL-10 ANTHRANYLACÉTATE D'ÉTHYLE, LXII, $C_{26}H_{22}O_3$. — Alors que la réaction de C_6H_5Li sur le diester LV*b* a donné le diol LIX sans difficultés, C_6H_5MgBr a conduit, par monoréaction, à un tout autre composé, d'ailleurs difficile à purifier. — On prépare le magnésien avec 1,2 cm³ de C_6H_5Br et 0.24 g de Mg dans 10 cm³ d'éther sec, puis ajoute 0,7 g. de diester LV*b* et 40 cm³ d'éther, et fait bouillir pendant sept heures. Après hydrolyse, évaporation du solvant, lavages à l'éthanol et deux recristallisations dans le dioxane, le rendement est de 0,3 g. (40 o/o). Petites aiguilles jaune pâle (dioxane), $F_{inst.}$ 233°-234°, peu solubles dans l'éthanol et le *n*-propanol, plus solubles dans l'éther et surtout le dioxane ; solutions non fluorescentes.

Anal. : Calc. o/o : C, 81,65 H, 5,80 ; H mobile 0,26 (1 atome). — Tr : C, 82,0 ; H, 5,7 ; H mobile 0,14 (à chaud).

Le chiffre en carbone est un peu trop fort, mais néanmoins la constitution admise s'accorde bien avec les propriétés, décrites ci-dessous, de ce composé. On a tout d'abord vérifié qu'il ne s'agissait pas d'un mélange équimoléculaire de diester LV*b* et de dicétone XII, dont la composition centésimale serait identique à celle du cétoester LXII. En effet, un tel mélange, préparé par dissolution et évaporation, est hétérogène au microscope, fluorescent en violet à l'état dissous et il fond vers 160°. De plus, l'analyse permet d'éliminer les formules des produits, théoriquement susceptibles de se former par grignardage du diester LV*b*, et autres que la dicétone XII et le diol LIX, c'est-à-dire l'alcool-ester et le cétol correspondants.

Comme la dicétone XII, le cétoester donne, avec la potasse méthylique, une coloration jaune-orangé, caractéristique du carbonyle. A chaud, ClH en solution acétique est sans action, ce qui permet d'exclure la présence de fonction alcool. Enfin, on a pu le transformer en diol LIX par action de C_6H_5Li, dans les mêmes conditions qui permettent de passer de la dicétone XII à ce même diol LIX.

CHAPITRE V

SPECTRES D'ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET DE COMPOSÉS POSSÉDANT LE SQUELETTE DU BIS(PHÉNYL-2'ÉTHYL)-9.10 ANTHRACÈNE

Cette étude spectrographique a été tout d'abord entreprise en vue de préciser une observation, notée au chapitre I, concernant la couleur du bis(phényléthynyl)-9,10 anthracène, II, qui a paru anormalement profonde. On a étendu ce travail aux autres hydrocarbures ([11]), et à un certain nombre de composés halogénés et cétoniques que l'on a décrits plus haut. Les résultats obtenus permettent de discuter l'influence de quelques substituants sur le spectre anthracénique.

La substitution des deux atomes d'hydrogène en méso du noyau de l'anthracène par des radicaux β-phényléthyle (XXXVII) produit un simple effet bathochrome de 250 Å environ (fig. 3) ; le spectre est presque superposable à celui du diméthyl-9.10 anthracène, XLIX ([56]).

$C_6H_5CH_2 - CH_2 - A - CH_2 - CH_2C_6H_5$ (*) (XXXVII)

$C_6H_5CH = CH - A - R$ $\begin{cases} R = CH_2 - CH_2C_6H_5 & \text{(IV}a\text{ et IV}b\text{)} \\ R = CH = CHC_6H_5 & \text{(XVII}a\text{, XVII}b\text{ et XVII}c\text{)} \end{cases}$

$(C_6H_5)_2C = CH - A - CH = C(C_6H_5)_2$ (LX)

L'introduction d'une double liaison dans une seule chaîne latérale (IV) modifie le spectre de manière un peu plus importante pour l'isomère IV*b* ($F_{inst.}$ 195°-196°) que pour IV*a* ($F_{inst.}$ 154°-155°) (fig. 4). La structure fine de la partie du spectre proche du visible est presque disparue chez IV*b*, comme on l'a signalé au chapitre III. La présence de deux doubles liaisons (XVII) amène des modifications encore plus accentuées, déjà pour XVII*a*, de $F_{inst.}$ 194°-195° et 201°-202°, un peu plus pour XVII*b*, de $F_{inst.}$ 201°-202°, et surtout pour XVII*c*, de $F_{inst.}$ 280°-281° (fig. 5) (voir chapitre I). On en a déduit précédemment, en tenant compte également des méthodes de préparations et des propriétés, les configurations stéréochimiques de ces hydrocarbures : IV*a* : cis ; IV*b* : trans ; XVII*a* : cis-cis ; XVII*b* : cis-trans ; XVII*c* : trans-trans. On peut comparer les spectres de ces isomères éthyléniques à ceux des cis- et trans-stilbènes ([57]) (**) et des cis-cis, cis-trans et

---

([56]) R. Norman Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 2127.

(*) — A — représente le diradical anthranylène (ou anthrylène-9,10).

(**) Les spectres du trans-stilbène et du trans-trans-diphényl-1,4 butadiène-1,3 ont été repris à cette occasion (fig. 1 et 2).

([57]) G. N. Lewis, T. T. Magel et D. Lipkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2973.

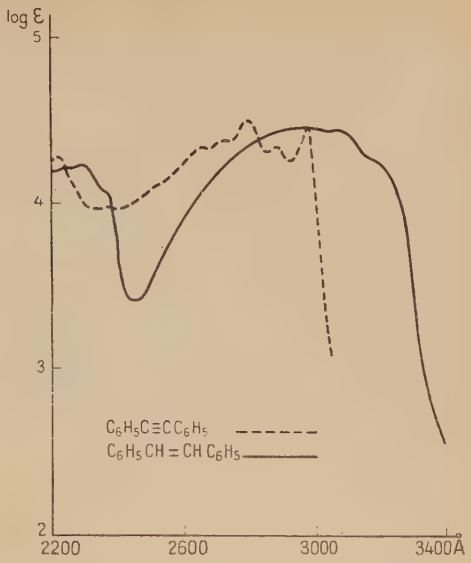


Fig. 1. — Tolane. λ_m (log ε) : 2 220 Å (4,28), 2 365 (3,98), (2 520) (4,12), 2 650 (4,35), 2 720 (4,38), 2 795 (4,51), 2 880 (4,35), 2 970 (4,46).
Stilbène. λ_m (log ε) : 2 295 Å (4,23), (2 360) (4,08), 2 955 (4,46), 3 075 (4,45), (3 200) (4,25).

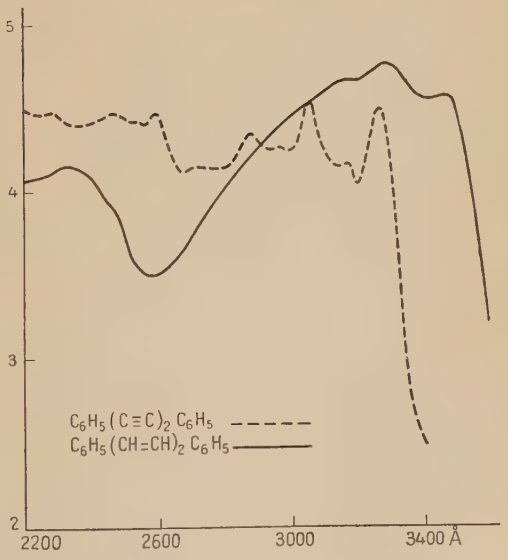
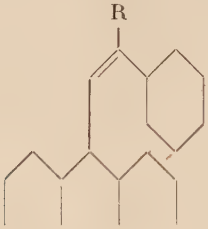


Fig. 2. — Diphényldiacétylène. λ_m (log ε) : 2 285 Å (4,48), 2 475 (4,47), 2 595 (4,47), 2 715 (4,16), 2 875 (4,35), 2 965 (4,26), 3 055 (4,53), 3 165 (4,16), 3 265, (4,50).
Diphényl-1,4 butadiène. λ_m (log ε) : 2 330 Å (4,16), 3 150 (4,66), 3 290 (4,76), 3 460 (4,57).

trans-trans-diphényl-1,4 butadiènes ([13]). Dans tous les cas, les isomères entièrement trans présentent un double effet bathochrome et hyperchrome par rapport aux cis. Mais, à l'opposé de ce qu'on constate chez les styryl-9 anthracènes ci-dessus, ce sont les isomères cis des diphénylpolyènes qui présentent une seule bande large et régulière dans le proche ultraviolet, alors que les trans ont plusieurs bandes dans cette région. Malgré tout, ces arguments en faveur des configurations stéréochimiques, proposées pour les composés IV et XVII, sont rendus quelque peu fragiles par l'étude du spectre du bis (phénylstyryl)-9.10 anthracène, LX. Par rapport aux distyryl-9,10 anthracènes, XVII, ce dernier hydrocarbure possède, en effet, deux phényles, au lieu de un, sur le second carbone de chaque chaîne latérale. De ces deux phényles, un est nécessairement en cis par rapport au noyau anthracénique, configuration identique à celle de l'un des trois isomères de l'hydrocarbure XVII, à savoir XVII*a*.



XVII*a* R = H
LX R = C_6H_5

On a admis (chapitre I) qu'il y avait, dans ce cas, empêchement stérique de planéité, et que, par suite, la chaîne latérale ne participait pas à la mésomérie du noyau. Le spectre de LX devrait donc être semblable à celui de XVII*a*. En fait, il se rapproche le plus de celui de XVII*c*. Il découle de ces considérations que, puisque la résonance semble se produire dans une molécule non plane, les configurations proposées plus haut pour les divers styryl-9 anthracènes ne peuvent pas être considérées comme définitives. On les conservera néanmoins, au moins comme première hypothèse, car elles s'accordent bien avec les autres faits, détaillés au chapitre I ; de plus, et en attendant mieux, on continuera à utiliser les spectres pour l'étude d'autres structures.

L'introduction de triples liaisons dans les chaînes latérales de XXXVII modifie moins l'allure du spectre que ne le fait la double liaison supposée trans [comparer les spectres de IX et IV*b* (fig. 6), II et XVII*c* (fig. 7)]. Mais on constate que les acétyléniques présentent des effets hyperchrome et surtout bathochrome supérieurs à ceux des éthyléniques ; ce dernier effet est de 300 Å environ par triple liaison, alors qu'il est faible chez les éthyléniques. A ce point de vue, la supériorité de la triple liaison sur l'éthylénique a déjà été constatée

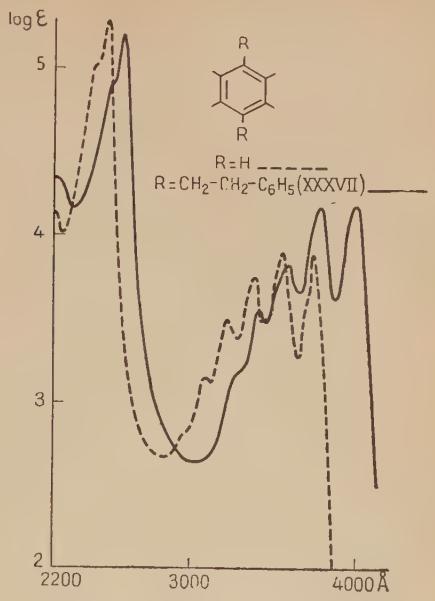


Fig. 3. — XXXVII. λ_m (log ε) : 2 530 Å (4,92), 2 605 (5,21), (3 260) (3,12), 3 420 (3,55), 3 600 (3,92), 3 790 (4,17), 4 005 (4,17).

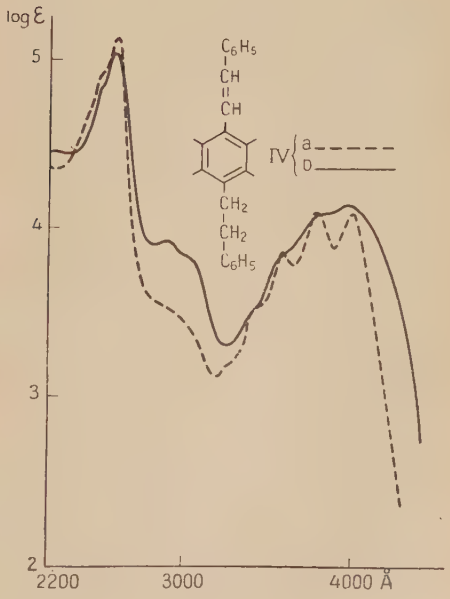


Fig. 4. — IV*a*. λ_m (log ε) : (2 520 Å) (4,92), 2 600 (5,12), (2 900) (3,52), (3 260) (3,17), (3 450) (3,52), 3 600 (3,85), 3 790 (4,08), 4 005 (4,07).

IV*b*. λ_m (log ε) : 2 595 Å (5,04), 2 900 (3,92), (3 040) (3,82), (3 390) (3,47), (3 580) (3,82), (3 785) (4,07), 3 975 (4,14).

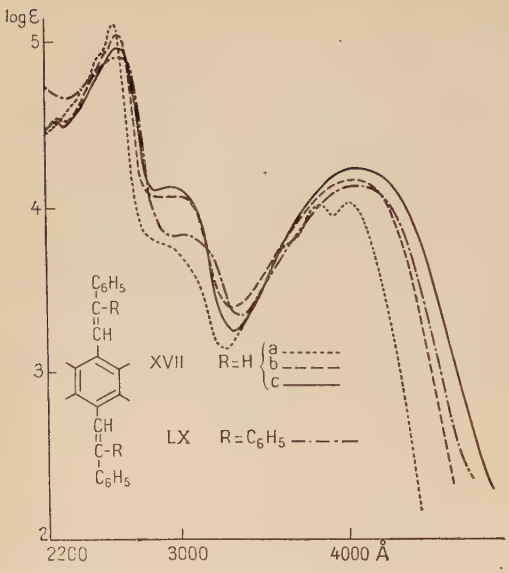


Fig. 5. — XVII*a* λ_m (log ε) : (2 520 Å) (3,94), 2 600 (5,10), (2 900) (3,78), (3 425) (3,44), (3 625) (3,80), 3 815 (4,02), 4 000 (4,03).

XVII*b*. λ_m (log ε) : 2 600 Å (5,04), 2 940 (4,08), 4 010 (4,18).

XVII*c* λ_m (log ε) : 2 605 Å (4,98), 2 925 (4,14), (3 060) (4,05), 4 060 (4,25).

LX. λ_m (log ε) : 2 625 Å (4 92), 3 000 (3.84), 4 080 (4 13).

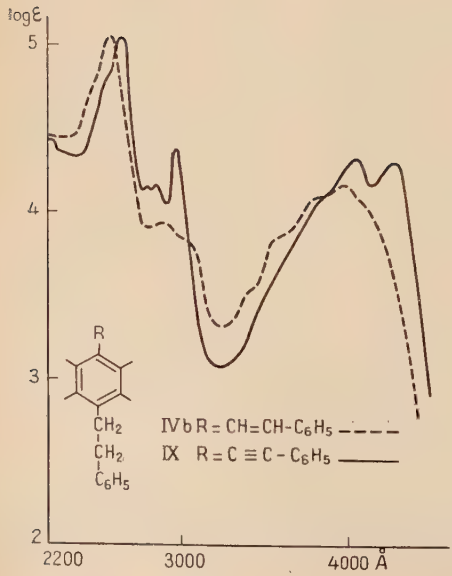


Fig. 6. — IX. λ_m (log ε) : 2 645 Å (5,04), 2 805 (4,15), 2 860 (4,16), 2 985 (4,38), (3 820) (4,05), 4 050 (4,31), 4 285 (4,30).

en comparant les spectres de certains colorants triarylpropargyliques et triarylallyliques aminés ([58]).

$$C_6H_5C \equiv C - A - R \begin{cases} R = CH_2 - CH_2C_6H_5 & (IX) \\ R = CH = CHC_6H_5 & (XIX) \\ R = C \equiv CC_6H_5 & (II) \end{cases}$$

On sait que l'introduction, dans un noyau aromatique, de certains substituants pouvant entrer en résonance avec lui, provoque une modification de la forme du spectre, par suppression de la structure fine, et un effet bathochrome. Ces deux propriétés ne se manifestent pas de la même manière si on compare les acétyléniques et les éthyléniques dérivés de l'anthracène. La première semble indiquer que la triple liaison entre moins intensément en résonance avec le noyau que la double liaison. Une interprétation analogue a été invoquée pour expliquer la faible absorption, dans l'ultraviolet le plus proche, des diphénylpolyacétylènes ([59]) (*), par rapport aux diphénylpolyènes ([60]). Chez ces composés, il faut noter que, à partir de cinq liaisons multiples, la triple liaison a un effet supérieur à la double ([59]); cette analogie de comportement avec les dérivés anthracéniques permet d'assimiler le noyau polycyclique à plusieurs liaisons multiples conjuguées acycliques ([61]).

L'hydrocarbure mixte, acétylénique-éthylénique, XIX, a un spectre intermédiaire entre ceux de XVII*c* et de II (fig. 7). On peut donc supposer (toujours avec les réserves indiquées précédemment) que la double liaison de XIX est trans (chapitre I). Cette hypothèse est en accord avec le fait que la triple liaison de XIX est hydrogénée par le couple zinc-cuivre en double liaison cis, avec formation de XVII*b*, de configuration supposée cis-trans. De plus, l'analogie des modes de formation de XVII*c* et de XIX (réduction de diquinols éthyléniques formés tous deux à partir de $C_6H_5CH = CHMgBr$) doit vraisemblablement se compléter par l'analogie des configurations des doubles liaisons.

On a étudié les spectres de dérivés halogénés de deux types, représentés par les formules XVIII et VII. Le premier composé, XVIII, dibromhydrate du diacétylénique II, a un spectre (fig. 8) qui, comparé à ceux des hydrocarbures diéthyléniques correspondants, se rapproche plus de celui de XVII*a* que de celui de XVII*c*. On peut en déduire que les aryles de XVIII et de XVII*a* sont disposés de la même manière, en cis; l'addition de BrH à chaque triple liaison de II se

([58]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et P. Barbieri, *C. R. Ac. S.*, 1951, **232**, 1977.
([59]) H. H. Schlubach et V. Franzen, *Liebigs Ann. Chem.*, 1951, **573**, 110.
(*) On a pris également, à titre de comparaison, les spectres du tolane et du diphényldiacétylène (fig. 1 et 2).
([60]) K. W. Hausser, R. Kuhn et A. Smakula, *Z. phys. Chem.*, 1935, **29 B**, 384.
([61]) E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, 1950, 379.

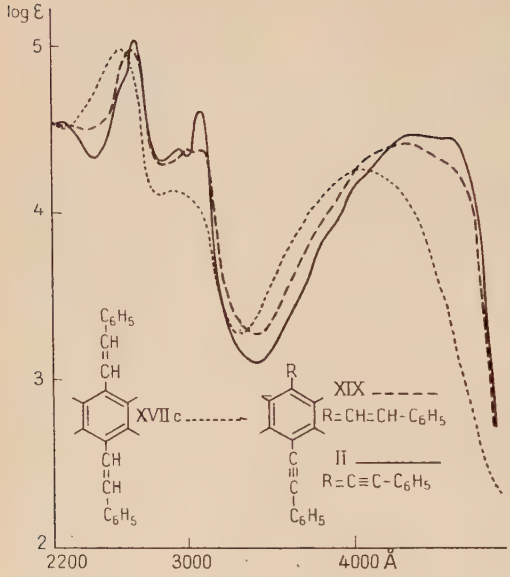


Fig. 7. — XIX. λ_m (log ε) : 2 680 Å (4,96), 3 000 (4,38), 3 085 (4,36), 4 300 (4,40).

II. λ_m (log ε) : 2 700 Å (5,03), 2 960 (4,39), 3 090 (4,61), 4 355 (4,45), 4 575 (4,44).

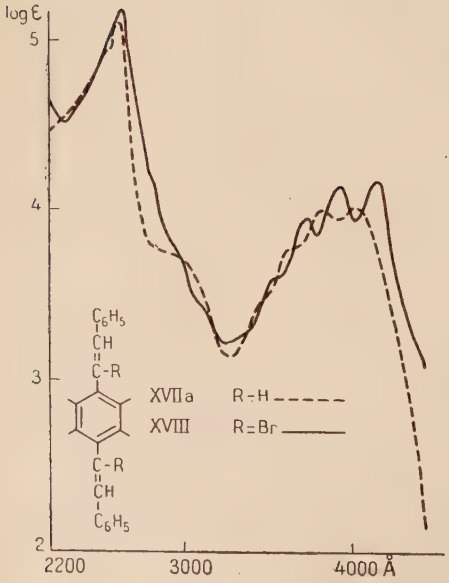


Fig. 8. — XVIII. λ_m (log ε) : 2 620 Å (5,19), (3 340) (3,30), 3 515 (3,63), 3 700 (3,97), 3 900 (4,17), 4 125 (4,20).

serait faite alors, dans les conditions opératoires, suivant le mode cis.

$$C_6H_5CH=CBr-A-CBr=CHC_6H_5 \qquad \text{(XVIII)}$$
$$C_6H_5CCl=CCl-A-C\equiv CC_6H_5 \qquad \text{(VII}a\text{, VII}b\text{)}$$

Les deux dichlorures stéréoisomères VII, provenant théoriquement de la substitution par deux chlores des deux hydrogènes de la chaîne latérale éthylénique de XIX, ont des spectres, presque superposables (fig. 9), différant nettement, dans la partie proche du visible, de celui de l'hydrocarbure correspondant XIX (fig. 7). Ces spectres sont, par contre, très voisins du spectre de l'hydrocarbure IX, sans liaison double (la liaison de la chaîne latérale correspondante est saturée) (fig. 9). La résonance du radical dichlorostyryle avec le noyau anthracénique est donc certainement plus faible que celle du radical styryle. L'inhibition de résonance serait, encore ici, due à un défaut de planéité de la molécule, provoquée par la gêne des substituants du second carbone de la chaîne latérale à l'égard des atomes d'hydrogènes en péri ; le substituant gênant est le phényle quand les chlores sont en cis, le chlore quand ils sont en trans. On doit noter que la spectrographie ne permet pas de déduire les configurations des deux isomères VII, puisque les spectres de ces derniers sont superposables. Il faut se rabattre sur les autres propriétés, point de fusion, solubilité, photoisomérisation, pour proposer, provisoirement, la disposition cis des chlores chez l'isomère VII*a* ($F_{inst.}$ 152°-153° et 162°-163°) et trans chez VII*b* ($F_{inst.}$ 221°-222°). Associés aux autres propriétés de ces corps, les spectres ont permis néanmoins, comme on l'a indiqué au chapitre II, de confirmer leur structure VII, en éliminant la formule diallénique VI que l'on avait envisagée primitivement.

Les cétones dont on a pris les spectres peuvent être réparties en trois groupes. Le premier de ces groupes comprend les cétones dont les carbonyles sont plus proches du noyau (XLIII, XI, XXXIII et XXVII). Par rapport aux corps à chaîne latérale correspondante saturée, on constate simplement un léger effet hypsochrome [comparer XLIII et XXXVII (fig. 10), XXVII et IX (fig. 12)] ; cet effet atteint 100 Å pour deux carbonyles (XI). Les spectres de XLIII et de XXXIII sont très peu différents (fig. 10), ce qui confirme l'équivalence spectrographique, notée plus haut au sujet des dichlorures VII, des radicaux β-phényléthyle et αβ-dichlorostyryle.

$$C_6H_5CH_2-CO-A-R \begin{cases} R=CH_2-CH_2C_6H_5 & \text{(XLIII)} \\ R=CO-CH_2C_6H_5 & \text{(XI)} \\ R=CCl=CClC_6H_5 & \text{(XXXIII)} \\ R=C\equiv CC_6H_5 & \text{(XXVII)} \end{cases}$$
$$C_6H_5CO-A-COC_6H_5 \qquad \text{(LXIII)}$$

R. Norman Jones [56] a supposé que le carbonyle de l'anthraldéhyde-9 participe à la résonance du noyau. Il faut conclure que, chez les

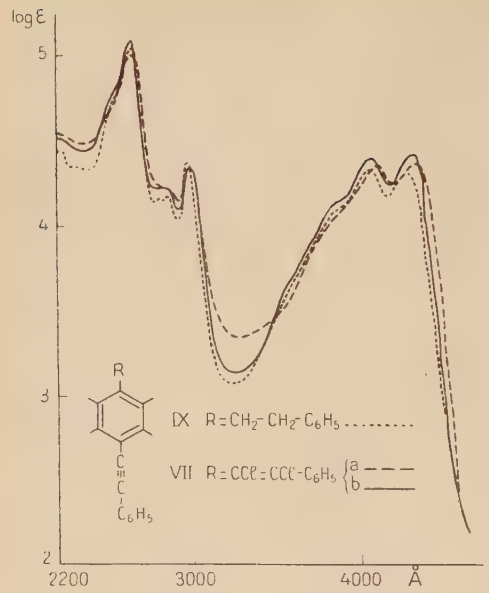


Fig. 9. — VII*a*. λ_m (log ε) : 2 645 Å (5,02), 2 860 (4,23), 2 985 (4,34), 4 090 (4,36), 4 335 (4,37).

VII*b*. λ_m (log ε) : 2 635 Å (5,08), 2 855 (4,23), 2 985 (4,37), 4 065 (4,40), 4 315 (4,42).

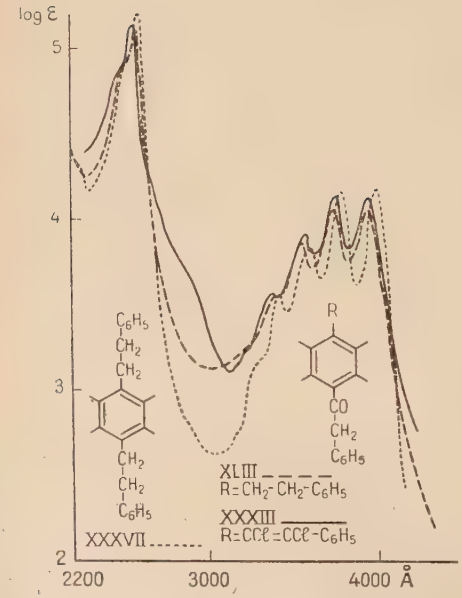


Fig. 10. — XLIII. λ_m (log ε) : (2 500 Å) (4,80), 2 595 (5,09), (3240) (3,28), 3 390 (3,54), 3 555 (3,87), 3 745 (4,07), 3 945 (4,06).

XXXIII. λ_m (log ε) : 2 560 Å (5,13), (3 225) (3,22), 3 385 (3,56), 3 570 (3,90), 3 745 (4,11), 3 955 (4,11).

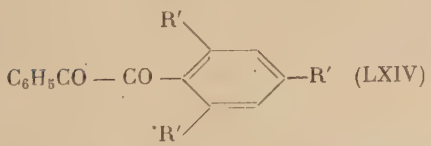
quatre cétones ci-dessus, une telle résonance n'intervient que faiblement, car la grosseur du reste $C_6H_5 - CH_2$ du radical phénylacétyle empêche la coplanéité du carbonyle et du noyau. Il en est de même pour le dibenzoyl-9,10 anthracène, LXIII, dont le spectre, pris à cette occasion, s'est montré presque superposable à celui de la dicétone XI (fig. 11). Un effet analogue d'inhibition de conjugaison a été observé chez l'acétylmésitylène ([62]) par rapport à l'aldéhyde correspondant ([63]).

Chez les cétones du second groupe, dont les carbonyles sont éloignés du noyau (X, XII), on observe aussi un effet hypsochrome par rapport à l'hydrocarbure correspondant, XXXVII, mais cet effet est plus faible que celui du carbonyle rapproché (fig. 13).

$$C_6H_5CO - CH_2 - A - R \begin{cases} R = CH_2 - CH_2C_6H_5 & (X) \\ R = CH_2 - COC_6H_5 & (XII) \end{cases}$$

Les cétones du troisième groupe (XLV, XXXIV, XXVI) possèdent des chaînes latérales à deux carbonyles. Ce sont donc des benzils dont un des deux aryles est un anthranyle. Leurs spectres sont assez nettement différents du spectre anthracénique typique. On observe, pour chacune, une bande très étalée, de 3 300 à 4 500 Å environ, avec quelques maxima un peu plus visibles chez les dicétones XLV et XXXIV que chez la tétracétone XXVI (fig. 14). Il semblerait qu'il y ait ici conjugaison carbonyle-noyau, en opposition de ce que l'on a conclu des spectres des cétones du premier groupe. Mais les volumes des radicaux liés aux carbonyles ($C_6H_5CH_2$ pour le premier groupe, C_6H_5CO pour le troisième groupe) étant du même ordre de grandeur, une telle résonance ne doit pas être importante non plus chez les polycétones. Il faut donc faire intervenir l'influence du groupement CO — CO, qui a son pouvoir chromophorique propre.

$$C_6H_5CO - CO - A - R \begin{cases} R = CH_2 - CH_2C_6H_5 & (XLV) \\ R = CCl = CClC_6H_5 & (XXXIV) \\ R = CO - COC_6H_5 & (XXVI) \end{cases}$$



(LXIV)

On admet, dans la série des benzils, que l'encombrement stérique par introduction de substituants en ortho, favorise la coplanéité du

([62]) M. T. O'Shaughnessy et W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2906.
([63]) N. J. Leonard et E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 484.

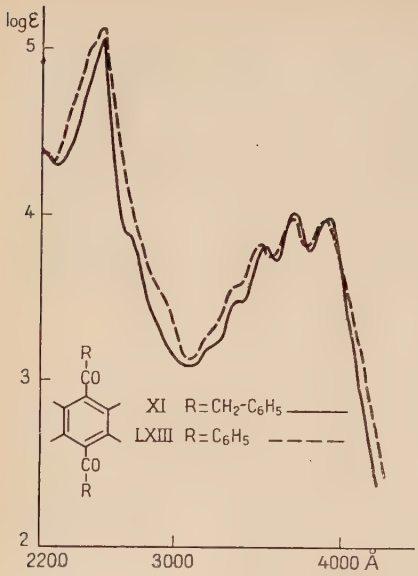


Fig. 11. — XI. λ_m (log ε) : 2 550 Å (5,05), 3 180 (3,18), 3 360 (3,47), 3 520 (3,79), 3 710 (3,99), 3 910 (3,98).

LXIII. λ_m (log ε) : 2 555 Å (5,12), (3 180) (3,26), (3 340) (3,56), 3 500 (3,81), 3 695 (3,97), 3 895 (3,96).

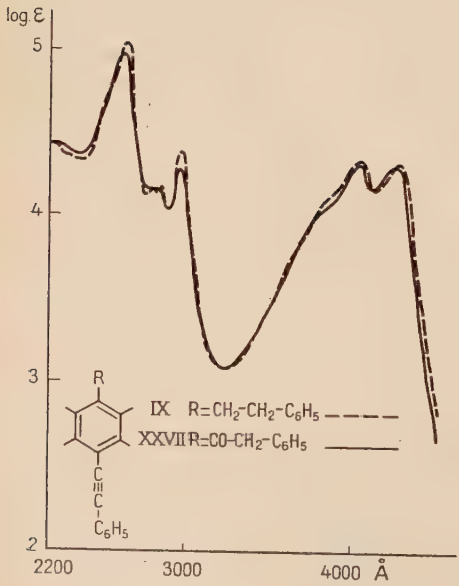


Fig. 12. — XXVII. λ_m (log ε) : 2 625 Å (4,98), (2 800) (4,16), 2 970 (4,27), (3 810) (4,04), 4 030 (4,29), 4,260 (4,30).

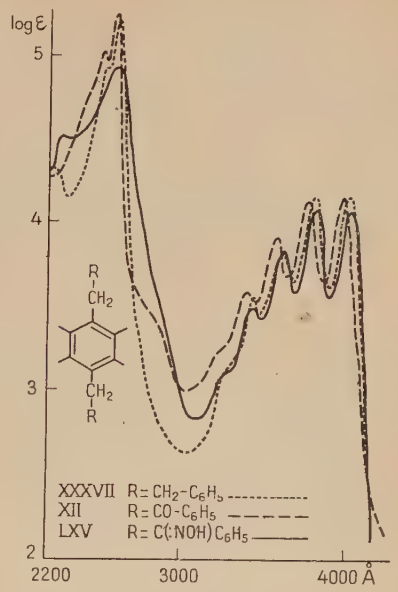


Fig. 13. — XII. λ (log ε) : 2 505 Å (5,02), 2 590 (5,24), (3 225) (3,24), 3 390 (3,59), 3 570 (3,92), 3 755 (4,15), 3 965 (4,15).

LXV. λ_m (log ε) : 2 600 Å (4,93), (3 245) (3,10), 3 420 (3,51), 3 605 (3,86), 3 800 (4,10), 4 015 (4 11).

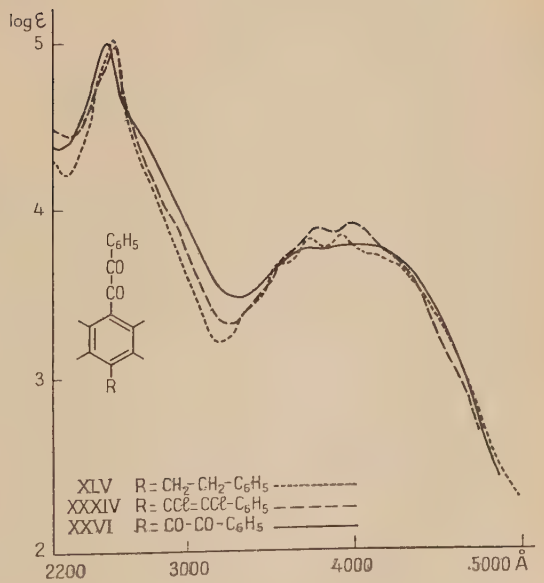


Fig. 14. — XLV. λ_m (log ε) : 2 560 Å (5,05), (3 370) (3,45), (3 540) (3,70), 3 725 (3,84), 3 920 (3,85), (4 100), (3,74).

XXXIV. λ_m (log ε) : 2 565 Å (5,01), (3 550) (3,72), 3 765 (3,90), 3 980 (3,92), (4 300) (3,64).

XXVI. λ_m (log ε) : 2 520 Å (5,02), 3 725 (3,79), 4 025 (3,81).

groupement dicarbonyle et augmente la contribution de ce groupement au spectre total ([63]). Une telle contribution peut être aussi invoquée ici, les benzos latéraux du noyau anthracénique jouant le rôle des méthyles en ortho du triméthyl-2.4,6 benzile, LXIV ($R' = CH_3$). Les polycétones anthracéniques absorbent en effet dans la même région que le benzile, LXIV, $R' = H$ ($\lambda_m = 3\,700$ Å) ([64]), et surtout que le triméthyl-2,4,6 benzile ($\lambda_m = 4\,000$ Å) ([62]). La parenté des spectres des polycétones, formées toutes trois par oxydation d'acétyléniques, confirme la formule de celle d'entre elles (XXXIV) qui provient d'un des dichlorures VII et, par voie de conséquence, la constitution de ceux-ci.

On a enfin étudié les spectres de trois composés azotés étroitement apparentés aux cétones du second groupe, dont les fonctions sont éloignées du noyau anthracénique. Pour l'un de ceux-ci, la dicétimine LVII, on a suggéré, au chapitre IV, une constitution de bis (ènamine), LVIII, à cause de sa couleur orangé-rouge. On peut se demander si les autres composés de cette série, la dicétone XII et la dioxime LXV, ne possèdent pas de structures analogues à LVIII, c'est-à-dire respectivement bis(ènol), LXVI, et bis(ènhydroxylamine), LXVII.

$$C_6H_5C(=R)-CH_2-A-CH_2-C(=R)C_6H_5 \quad \begin{cases} R = O & \text{(XII)} \\ R = NH & \text{(LVII)} \\ R = N-OH & \text{(LXV)} \end{cases}$$

$$C_6H_5CR' = CH-A-CH = CR'C_6H_5 \quad \begin{cases} R' = OH & \text{(LXVI)} \\ R' = NH_2 & \text{(LVIII)} \\ R' = NHOH & \text{(LXVII)} \end{cases}$$

$$C_6H_5C(=R)-CH_2-A-CH_2-CH_2C_6H_5 \quad \begin{cases} R = O & \text{(X)} \\ R = N-OH & \text{(LXIX)} \end{cases}$$

$$NH_2-A-Z \quad \text{(LXVIII)}$$

Les spectres montrent que, de ces trois composés, seule la dicétimine LVII se singularise. Alors que XII et LXV ont des spectres anthracéniques typiques (fig. 13), le spectre de LVII montre, dans le visible, une bande étalée rappelant celle du distyryl-9,10 anthracène XVIIc (fig. 15). Il est donc vraisemblable que la dicétone et sa dioxime sont bien représentées par les formules XII et LXV respectivement, et que la dicétimine répond plutôt à la constitution LVIII. Il y a ainsi, chez cette dernière, conjugaison des groupements aminés avec le noyau anthracénique, par l'intermédiaire des doubles liaisons styryliques. On doit remarquer que chacune de ces fonctions NH_2 est portée par le second carbone de chaque chaîne latérale, c'est-à-dire en une position pouvant empêcher la planéité de la molécule ; cette

([64]) N. J. Leonard, R. T. Rapala, H. L. Herzog et E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2997.

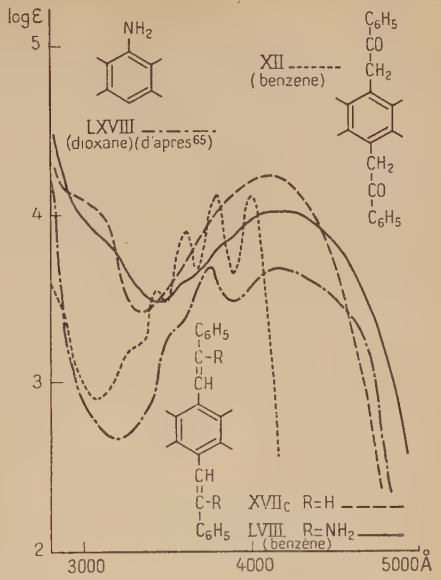


Fig. 15. — XII. (benzène). λ_m (log ε) : (3 280 Å) (3,22), 3 425 (3,57), 3 600 (3,90) 3 785 (4,12), 4 000 (4,12).

XVIIc (benzène). λ_m (log ε) : 2 920 Å (4,13), (3 080) (4,06), 4 105 (4,24).

LVIII (benzène). λ_m (log ε) : 4 185 Å (4,03).

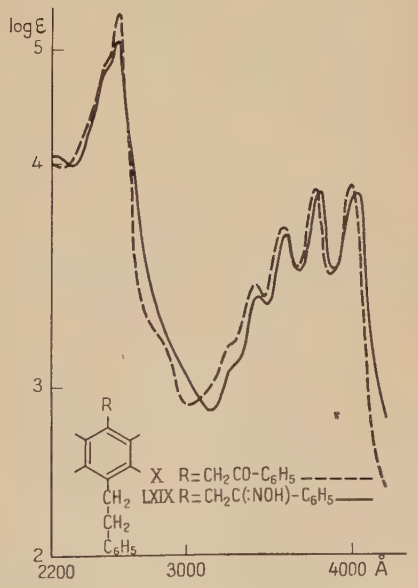


Fig. 16. — X. λ_m (log ε) : 2 520 Å (4,96), 2 605 (5,21), (3 250) (3,24), 3 410 (3,59), 3 580 (3,93), 3 775 (4,16), 3 990 (4,16).

LXIX. λ_m (log ε) : (2 520 Å) (4,86), 2 605 (5,04), (3 260), (3,10), 3 430 (3,53), 3 600 (3,90), 3 800 (4,14), 4,015 (4,14).

disposition est analogue à celle du bis(phénylstyryl)9,10 anthracène, LX, pour lequel on a constaté aussi une anomalie spectrale du même genre. Le spectre du diamino-9,10 anthracène ([54]), LXVIII, $Z = NH_2$, que l'on a considéré comme vinylogue inférieur de la bis(ènamine) LVIII, n'est pas connu, par suite de l'instabilité du produit. Celui de l'anthramine-9, LXVIII, $Z = H$, est décrit ([65]), et il est assez semblable à celui de LVIII. On a noté au chapitre IV l'effet hypsochrome de l'acétylation des deux fonctions aminées de LVIII ; la trop faible solubilité du composé NN'-diacétylé a empêché d'en rendre le spectre. Pour le spectre du troisième composé azoté que l'on a étudié, l'oxime LXIX, on retrouve l'analogie avec la cétone correspondante (fig. 16).

Les considérations précédentes concernent la partie des spectres la plus proche du visible. La partie ultraviolette présente quelques singularités. En plus de la bande de forte absorption ($\log \varepsilon = 5,3$), située vers 2 500-2 600 Å, qui existe chez tous les composés anthracéniques, on constate un effet hyperchrome aux environs de 3.000 Å, si on introduit des liaisons multiples dans les chaînes latérales du bis(phényl-2'éthyl)-9,10 anthracène, XXXVII ($\log \varepsilon = 2,65$ à 3 000 Å) (fig. 3). Cet effet est de plus en plus marqué quand on passe du radical cis-styryle (IV*a* et XVII*a* ; fig. 4 et 5 ; $\log \varepsilon = 3,3$ à 3,7), au radical trans-styryle (IV*b*, XVII*b*, XVII*c* ; fig. 4 et 5 ; $\log \varepsilon = 3,9$ à 4,1) et surtout au phényléthynyle (IX, XIX, II, VII, XXVII, fig. 6, 7, 9, 12 ; $\log \varepsilon = 4,3$ à 4,6). A ce dernier radical correspond, dans cette région, un système de deux ou trois bandes dont une est plus particulièrement nette (sauf chez XIX, fig. 7). La présence de ces mêmes bandes dans les spectres des dichlorures VII (fig. 9) concorde bien avec la formule qui leur a été attribuée.

Partie expérimentale.

Tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe enregistreur Cary, et, à l'exception de quelques cas, sur des solutions éthyliques environ 10^{-4} moléculaires (de l'ordre de 40 mg. par litre).

Tolane. — Cet hydrocarbure a été purifié par recristallisation dans l'éthanol, puis chromatographie sur alumine de sa solution hexanique ; $F_{inst.}$ 63°-64°. Les résultats concordent bien avec ceux de la littérature ([59]), ([66]).

([65]) D. P. Craig et L. N. Short, *J. Chem. Soc.*, 1945, 419.
([66]) F. Bohlmann, *Chem. Ber.*, 1951, **84**, 785.

DIPHÉNYLDIACÉTYLÈNE. — On recristallise dans le méthanol, puis dans l'acide acétique, et enfin chromatographie comme ci-dessus ; $F_{inst.}$ 86°-87°. L'accord est meilleur avec les chiffres de Schlubach et Franzen ([59]) qu'avec ceux de Bohlmann ([66]).

TRANS-STILBÈNE. — La purification se fait comme dans le cas du tolane ; $F_{inst.}$ 123°-124°. Il y a accord avec les valeurs publiées récemment ([67]).

TRANS-TRANS-DIPHÉNYL-1,4 BUTADIÈNE. — La purification est analogue à la précédente ; $F_{inst.}$ 151°-152°. Les valeurs trouvées sont comparables à celles de la littérature récente ([67]), ([68]).

Travail effectué au Laboratoire de chimie organique du Collège de France, Paris.

([67]) E. R. BLOUT et V. W. EAGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1315.
([68]) A. SANDOVAL et L. ZECHMEISTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 553.

LIVRES NOUVEAUX

Dérivés cellulosiques, par G. Champetier, Professeur à la Sorbonne. Préface de J. Duclaux, Membre de l'Institut, 1 vol., relié toile, 270 pages 14 × 22 avec 36 figures, 2e édition, Dunod, 1954. Prix : 1 960 fr.

Dans la Collection « Matériaux de Synthèse » publiée sous la direction de P. Piganiol, vient de paraître une 2e édition sur les « Dérivés Cellulosiques » par le Professeur G. Champetier. Il n'y a pas lieu de présenter l'auteur aux lecteurs : sa grande compétence sur les macromolécules en général et sur la cellulose et ses dérivés en particulier le désignait pour rédiger un tel ouvrage.

Les industries d'extraction et de traitement de la cellulose elle-même en vue de la fabrication des textiles naturels et du papier ont été délibérément laissées de côté, pour s'attacher aux industries de transformation. On sait que, malgré l'apparition des composés macromoléculaires de synthèse, l'industrie des dérivés cellulosiques occupe toujours une place de tout premier ordre grâce aux perfectionnements des procédés industriels qui ont permis de substituer au coton des celluloses d'origines diverses et de prix de revient peu élevé, telle que celle extraite du bois. Les celluloses régénérées, les esters et les éthers cellulosiques ont trouvé de si nombreuses applications dans le domaine des fibres artificielles, des matières plastiques, des films, des cuirs artificiels, des peintures et vernis, des colles et adhésifs, que l'on doit remercier l'auteur d'avoir condensé avec une parfaite clarté, dans un petit livre, l'essentiel de l'état actuel des travaux scientifiques et techniques sur les dérivés cellulosiques.

Les principaux chapitres sont : Cellulose, état naturel, isolement, caractères analytiques (14 p.) ; Constitution et structure de la cellulose (20 p.) ; Propriétés des dérivés cellulosiques (30 p.) ; Celluloses dispersées, gonflées et régénérées (30 p.) ; Les nitrocelluloses (63 p.) ; Les acétates de cellulose (40 p.) ; Esters cellulosiques divers (23 p.) ; Les éthers cellulosiques (22 p.).

A la fin de chaque chapitre, on trouve une notice des livres principaux se rapportant aux matières traitées, ainsi que de nombreux renvois bibliographiques.

A. W.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1954, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1896. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 2912. — 4-1954.

EMPÊCHEMENT STÉRIQUE ET CHROMATOGRAPHIE [*]

Par Bernard GASTAMBIDE

INTRODUCTION

HISTORIQUE

La notion d'empêchement stérique, découverte par F. Kehrmann dans ses travaux sur les benzoquinones substituées et développée par V. Meyer au cours de l'étude de l'estérification des acides organiques, est devenue une notion très importante en chimie.

D'autre part un procédé d'analyse immédiate, la chromatographie, a pris, depuis quelques années, un essor remarquable. Il paraissait donc logique d'étudier l'influence de l'empêchement stérique sur le comportement des composés organiques soumis à la méthode chromatographique.

Les phénomènes d'adsorption semblant compliqués, nous nous sommes adressés à des composés relativement simples : nous avons choisi des corps organiques possédant *une fonction* ou *un groupe* de fonctions, cette fonction ou ce groupe étant entourés *uniquement de chaînes saturées plus ou moins encombrantes*. En effet les hydrocarbures saturés sont connus pour être très faiblement retenus sur les adsorbants usuels. Ils ont un moment polaire nul ou presque nul. On pouvait donc supposer que les chaînes saturées, si elles n'étaient pas trop longues, auraient *par elles-mêmes* une influence négligeable sur l'adsorption mais qu'elles y participeraient *indirectement* en gênant stériquement les fonctions susceptibles de se fixer.

Les données bibliographiques sur un parallélisme éventuel entre l'empêchement stérique et l'adsorption sont assez réduites : selon

---

[*] Thèse soutenue le 22 mai 1953 pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques.

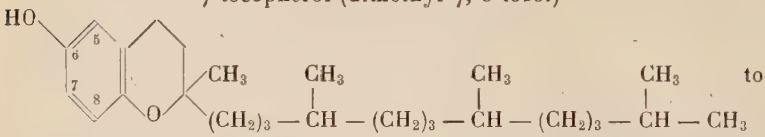
blication périodique bimestrielle

J. Kirchner, Prater et Haagen-Smit (1) les esters phényl phénacylés se comportent sur silice de la façon suivante :

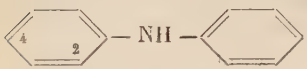
n butyrate plus adsorbé que isobutyrate
n valérate plus adsorbé que méthyl éthyl acétate
n valérate plus adsorbé que triméthyl acétate
isovalérate plus adsorbé que méthyl éthyl acétate
isovalérate plus adsorbé que triméthyl acétate

Les tocophérols se laissent bien séparer par chromatographie. En 1947, à l'époque où nous commencions ce travail, l'ordre de séparation des isomères α, β, γ a été attribué par M. Kofler (2) à des causes stériques. En effet sur colonnes d'alumine et de bas en haut, ces vitamines se rangent dans l'ordre suivant :

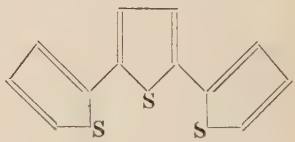
α tocophérol (triméthyl 5, 7, 8 tocol)
β tocophérol (diméthyl 5, 8 tocol)
γ tocophérol (diméthyl 7, 8 tocol)



D'après W. Schroeder (3), si, sur la diphényl amine, on ajoute un groupement nitro soit *en 2*, soit en 4, l'affinité d'adsorption est, selon le cas, *faiblement* ou fortement augmentée.



Les couples bornylamine néobornylamine, menthylamine-néomenthylamine, les dérivés formylés et acétylés de ces deux dernières amines, se séparent, d'après les travaux de G. Vavon et Medynsky (4), en respectant l'ordre prévu par la notion d'empêchement stérique. Par contre sur l'α terthiényl (5), l'introduction d'un méthyl en position α de l'atome de soufre augmente l'affinité d'adsorption, l'introduction de deux méthyles produisant un effet double.



En 1951, K. Shneider et Oberkobusch (6) ont montré sur un petit nombre d'exemples que l'affinité d'adsorption sur alumine (mais pas sur charbon actif) des phénols ortho-substitués est plus faible que celle des dérivés para.

---

(1) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1946, **18**, 31-32.
(2) *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 1053-1070.
(3) *Ann. N. Y. Acad Sci.*, 1948, **49**, art. 2, 204-217.
(4) *Compt. rend.*, 1949, **229**, 605-657.
(5) L. Zechmeister, *Discussions Faraday Soc.*, 1949, n° 7, 54-57.
(6) *Brennstoff Chem.*, 1951, **32**, 110-117.

PLAN DES TRAVAUX

Nous allons essayer de vérifier la règle assez limitée suivante : *soit deux composés* R — F — R′ *et* R″ — F — R‴ *où* F *est une fonction quelconque.* R *et* R″, *de même* R′ *et* R‴ *sont des radicaux hydrocarbonés saturés isomères ou très voisins. Le composé dont la fonction* F *présente le plus d'empêchement stérique est le moins adsorbé. Deux radicaux* R *et* R″ *ou* R′ *et* R‴ *peuvent être aromatiques mais dans ce cas ils doivent être identiques.*

Ce travail sera divisé en cinq chapitres :

Chapitre premier. — Chromatographie des alcools.

Chapitre II. — Chromatographie des cétones.

Chapitre III. — Chromatographie des esters, éthers et oximes.

Chapitre IV. — Préparation de la menthone et du néomenthol. Extraction des alcools à partir de milieux complexes.

Chapitre V. — Chromatographie et tautomérie des uréthanes.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Préparation des adsorbants.

Alumine. — Sauf pour le couple menthol-néomenthol qui a été chromatographié sur cinq adsorbants différents, nous avons toujours utilisé l'alumine. Pour la préparation de cet adsorbant nous avons employé la méthode de G. Dupont, Dulou et Vilkas ([7]), méthode qui nous a donné satisfaction. On effectue les opérations successives suivantes :

1° *Elimination des particules fines* dans un appareil automatique : l'alumine descend dans un tube de verre parcouru par un courant d'air ascendant. Les particules fines sont éliminées vers l'extérieur tandis que les grains dont la grosseur est suffisante se rassemblent dans un réservoir situé au bas de l'appareil.

2° *Calcination à 500°-550°.*

3° *Attaque (facultative) par de l'acide chlorhydrique* 7N au bain-marie bouillant.

4° *Extraction à l'eau* dans un Soxhlet spécial.

5° *Extraction à l'alcool* avec le même appareil (le ballon de

---

([7]) *Bull. Soc. Chim. France*, 1948 [5], **15**, 785-786.

l'extracteur contient de la soude pour neutraliser l'acide chlorhydrique).

6° *Séchage :* 3 jours à 180°.

7° *Détermination de l'activité de l'adsorbant* selon la méthode de H. Brockmann et Schodder (8) : dans une petite colonne à chromatographie mesurant 8,8 mm. de diamètre intérieur, on met une couche d'alumine de 29 mm. de hauteur, l'adsorbant étant tassé par des vibrations. On emploie 2 cm^3 de la solution *1* de Brockmann puis 4 cm^3 d'éluant. *L'alumine utilisée pour nos travaux donne toujours, sauf mention spéciale, les zones suivantes :* de haut en bas on a successivement une bande de méthoxyazobenzène de 10 mm. environ, un espace incolore de 10 à 14 mm., enfin, partiellement éluée, une zone d'azobenzène épaisse de 5 à 9 mm. La situation de ces bandes correspond à une alumine intermédiaire aux forces I et II.

Charbon actif (Acticarbone S) et argile activée aux acides (Clarsil LE) (*). — On les emploie après un séjour à l'étuve à 100°-110° : pendant 2 jours.

Gel de silice (Cecagel) (*). — Les grains sont broyés au mortier et séchés à l'étuve.

Sulfate de calcium. — On calcine à 500°-550° du sulfate de calcium bihydraté. Nous avons ainsi obtenu un adsorbant très faible et ceci a été confirmé récemment par H. Brockmann (9).

Solvants utilisés.

Nous avons toujours traité les solvants de la manière suivante :

Ether de pétrole : E = 35°-60°, agité sur acide sulfurique, lavé à la soude et à l'eau, distillé sur sodium.

Benzène : déthioféné par Cl_3Al.

Ether : distillé sur sodium puis sur C_2H_5Mg-Br.

Acétone : distillé sur MnO_4K.

Alcool : distillé sur noir animal *(il ne se laisse plus colorer par la soude).*

---

(8) *Ber. deut. chem Ges.*, 1941, **74**, 73-78.

(*) Aimablement offerts par la société C. E. C. A. que nous remercions vivement de cette aide précieuse.

(9) *Discussions Faraday Soc.*, 1949, n° 7, 58-64.

Ordre des solvants.

Nous avons utilisé les éluants dans l'ordre suivant : éther de pétrole, tétrachlorure de carbone, benzène, chloroforme, éther, acétate d'éthyle, acétone, alcool. Cette séquence de solvants est extraite d'une liste d'éluants établie par G. Medynski ([10]) avec l'alumine comme adsorbant.

Conduite de la chromatographie proprement dite.

Les colonnes d'adsorbant sont construites selon le mode humide ([7]). Nous avons parfois appliqué une *légère* surpression au haut de la colonne. Cette légère accélération de la vitesse de passage des solvants a peu d'importance et ne sera pas mentionnée par la suite. Dans les tableaux donnés plus loin, nous indiquerons, pour chaque fraction considérée, la nature et le volume des solvants *qui sortent du bas* de la colonne et non pas les caractéristiques des solvants *introduits en haut* de l'appareil. Les solutions recueillies sont distillées lentement avec *une bonne colonne Crismer*. On laisse les dernières traces de solvant s'évaporer à l'air.

Nous désirons insister sur le fait que, sauf dans les toutes premières expériences, les chromatographies ont toujours été effectuées dans des conditions expérimentales aussi voisines que possible. Les chromatographies décrites ici sont donc comparables entre elles.

Symboles utilisés.

v, volume de solvant qui correspond à la fraction, en centimètres cubes.

m, masse de produit contenu dans la fraction, en grammes.

$[\alpha]_{578}$, $[\alpha]_{436}$, pouvoirs rotatoires pris pour les raies 578 et 436 du spectre du mercure, en degrés et centièmes de degré.

$m.[\alpha]_{578}$, masse du produit $\times$ pouvoir rotatoire du produit : dans une chromatographie, si les composés étudiés suivent la loi de Biot, si l'on ne perd pas de substance par volatilité et s'il n'a a *pas de phénomène d'isomérisation ou de décomposition*, la somme des $m.[\alpha]_{578}$ correspondant à chaque fraction doit être égale à la somme des $m.[\alpha]_{578}$ correspondant aux divers composés contenus dans la solution de fixation.

$$\text{D, dispersion rotatoire} = \frac{[\alpha]_{436}}{[\alpha]_{578}}.$$

([10]) Non publié, communication personnelle.

c, concentration exprimée en grammes de produit par centimètres cubes de solution.

Les références bibliographiques sont données avec les abréviations des Chemical Abstracts (Cf. index 1951).

CHAPITRE PREMIER

CHROMATOGRAPHIE DES ALCOOLS

Nous examinerons successivement les résultats obtenus ([11]) ([12]), avec les trois couples suivants : *l* bornéol-*d* isobornéol ; dihexyl-*n* et dicyclohexyl carbinols ; *l* menthol-*d* néomenthol. Nous avons toujours utilisé l'alumine sauf pour le dernier couple qui a été chromatographié sur cinq adsorbants différents.

l BORNÉOL-*d* ISOBORNÉOL

Rappelons leur formule :

$C_{10}H_{18}O$.

Dans le bornéol la fonction OH est en trans par rapport « au pont » tandis qu'elle est en cis dans l'isobornéol. Ce dernier, d'après la règle proposée, doit être moins adsorbé que le bornéol.

Préparation du mélange des deux isomères. — On part d'un chlorhydrate de pinène de Bordeaux, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool à 95°.

On prépare le magnésien selon la méthode classique ([13]) et on l'oxyde. Le bornéol-isobornéol est entraîné à la vapeur d'eau. Après recristallisation dans l'éther de pétrole (E = 50°-70°), le mélange d'alcools a comme constantes : F : 209°5-210°5 (bloc Maquenne) :

$$[\alpha]_{578} = -3°4 \ ; \ [\alpha]_{436} = -6°8 \ (c = 0{,}05, \text{ alcool, tube de 20}).$$

([11]) G. VAVON et GASTAMBIDE, *Compt. rend.*, 1948, **226**, 1201-1203.
([12]) G. VAVON et GASTAMBIDE, *Compt. rend.*, 1950, **231**, 1151-1153.
([13]) G. VAVON, DULOU et LOZAC'H, *Manipulations de chimie organique*, Masson, 1946, Paris.

Rappelons que les bornéol et isobornéol venant de l'essence de Bordeaux sont racémisés à environ 10 o/o. Aussi, pour le calcul du o/o de bornéol contenu dans chaque fraction, adopterons-nous comme pouvoirs rotatoires $[\alpha]_{578}$ des deux alcools isomères : — 34° et + 31°, ceci en admettant que la chromatographie ne sépare pas les composés actifs et leurs racémiques.

Chromatographie. — 300 g. d'alumine non traitée à l'acide chlorhydrique. Colonne d'adsorbant de 33 × 350 mm. (diamètre × longueur) :

16 g. bornéol-isobornéol . } *Solution de fixation.*
2 000 cm³ éther de pétrole . . }

On fait passer successivement à travers la colonne la solution de fixation, l'éther de pétrole et les autres solvants. Tous les résultats sont indiqués tableau I.

Conclusions. — Malgré un rapport bornéol-isobornéol/alumine trop élevé, la séparation des deux isomères est satisfaisante : *l'isobornéol est moins adsorbé que le bornéol.* Les pertes par volatilité sont faibles et les bilans $m.[\alpha]$ assez bons. Signalons que les fractions constituées par des mélanges des deux isomères se sont comportées d'une façon normale dans une nouvelle chromatographie. D'autre part, des essais d'isomérisation du mélange bornéol-isobornéol sur alumine et à la température ordinaire ont complètement échoué.

DIHEXYL-*n* ET DICYCLOHEXYL CARBINOLS

Préparation du dihexyl-*n* carbinol. $C_{13}H_{28}O$. — 20 g. de dihexyl-*n* cétone (F : 29°5-30°5), dont la préparation sera donnée plus loin, sont hydrogénés dans 150 cm³ d'acide acétique avec 2 g. de platine Vavon. On recristallise dans l'éther de pétrole, avec refroidissement à — 10°, selon le schéma suivant :

1re cryst. → eaux mères ; 6 g. F : 43°-43°5
2e cryst. → eaux mères ; 2 g. F : 43°-43°5
3e cryst. → eaux mères ; 3 g. F : 42°5-43°

Préparation du dicyclohexyl carbinol. $C_{13}H_{24}O$. — On part du bromure de cyclohexyle ($E^{cor} = 163°$-$165°$) dont on fait le magnésien : 3 mol. de bromure de cyclohexyle, 1 700 cm³ d'éther, 4 at. de Mg. Puis sous forte agitation, on ajoute 1,5 mol. de formiate d'éthyle dilué dans un peu d'éther. Après décomposition, extraction et séchage, on distille sous vide. On obtient 117 g. d'un solide bouillant

TABLEAU I

Bornéol. Isobornéol.

Fraction	Solvant	V cm³	m g.	$[\alpha]_{578}$	o/o Bornéol	$m.[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$
Fixation	Éther de pétrole	2 000	16	— 3°4	53	— 54	— 6°8
1	»	2 300	0,1				
2	»	300	2,2	+ 28°6	4	+ 63	+ 52°8
3	»	700	1,1	+ 30 0	2	+ 33	+ 54°4
4	»	1 800	1,2	+ 23°?		+ 28	+ 41°?
5	Benzène	500	2,2	— 2°4	51	— 5	— 8°2
6	»	700	2,0	— 14°2	70	— 28	— 30°2
7	»	1 000	1,5	— 18°2	76	— 27	— 36°4
8	»	1 600	1,4	— 26°6	88	— 37	— 51°4
9	Benzène, éther	400	1,2	— 31°4	96	— 38	— 62°0
10	Éther	300	0,6	— 31°6	96	— 19	— 60°8
11	»	1 500	0,8	— 28°4	91	— 23	— 55°8
12	Éther, méthanol	600	0,2	— 20°		— 4	— 40°
Total.			14,5			— 57	

à 150°-151°/23 mm. Une recristallisation dans l'alcool, avec refroidissement à — 15°, donne de jolis cristaux blancs : 55 g. F : 64°5-65°.

Détermination des vitesses d'acétylation des deux alcools. — On prendra la valeur moyenne $C_{13}H_{26}O = 198$.

1) *Liqueurs titrées.* — A l'aide d'une liqueur d'acide oxalique N/10 on titre, à la phénolphtaléine, une solution de soude N/10 × 1,08 et une solution d'acide sulfurique N/10 × 1,189. Puis on prépare une solution benzénique d'anhydride acétique (anhydride acétique E = 136°5-137°5 et benzène déthiophéné sec). Cette solution est dosée par retour, à la phénolphtaléine : elle est 0,585 N (en acide acétique).

2) *Dosages.* — Dans une fiole de 20 cm³ on pèse le carbinol : 1/400 mol. On ajoute 1/400 de molécule d'anhydride acétique, soit 8,55 cm³ de solution. On complète par du benzène et on porte au thermostat à 60°. De temps en temps, on prélève 5 cm³ de solution. On dose par retour avec 20 cm³ de soude et S cm³ d'acide sulfurique (on mettra la phénolphtaléine après la soude car elle est attaquée par l'anhydride acétique). Le calcul donne :

$$\text{o/o d'alcool estérifié} = 19{,}02\ S - 145{,}6.$$

Les résultats obtenus sont indiqués tableau II.

TABLEAU II

Temps, heures, minutes	S cm³	o/o Alcool estérifié
*0,495 g. dihexyl-*n *carbinol :*		
7,15	8,2	10
25	8,85	23
49	9,35	32
*0,330 g. dihexyl-*n *carbinol + 0,165 g. dicyclohexylcarbinol :*		
7,15	8,0	6,6
25	8,6	18
49	9,2	29
*0,165 g. dihexyl-*n *carbinol + 0,330 g. dicyclohexylcarbinol :*		
7,15	7,9	4,7
25	8,35	13
49	8,8	22
0,495 g. dicyclohexylcarbinol :		
7,15	7,85 7,8	3,7 2,8
25	7,9 7,9	4,7 4,7
49	8,2 8,0	10 6,6
Essai à blanc (négligeable) :		
0	7,7	0,9
1 semaine 1/2	7,55	— 2

En conclusion, *le dicyclohexyl carbinol s'acétyle moins vite que le dihexyl-n carbinol. Ce dernier possède donc une fonction* — OH *plus dégagée stériquement que l'hydroxyle du dicyclohexyl carbinol.*

On trace le graphique suivant : on porte en abscisse le o/o de chacun des deux alcools et en ordonnée S, le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique ajouté. Ce diagramme est ainsi utilisé : on prélève sur chaque fraction donnée par la chromatographie, 0,495 g. de produit et on effectue l'acétylation dans les conditions vues précédemment. A l'aide des valeurs trouvées pour S après 25 et 49 heures on détermine graphiquement la composition de chaque fraction. Ces déterminations ne pouvant être très précises, nous avons également tracé la courbe donnant le pourcentage de chacun des deux alcools en fonction de n_D^{61}.

Dihexyl-*n* carbinol . . .	$n_D^{68} = 1{,}4219$
Dicyclohexyl carbinol . .	1,4780
Mélange 1/1 en poids . .	1,4480

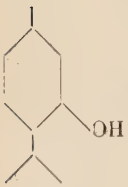
Chromatographie :

400 g. alumine ; colonne de 36,5 × 405 mm. ; 5 g. de chaque alcool dans 1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III.

Conclusion. — *La règle proposée se vérifie* mais la séparation des deux alcools n'est pas très bonne. Les pertes par volatilité sont nulles et la détermination de la composition des différentes fractions, grâce à l'indice de réfraction, semble bien plus précise que la méthode reposant sur l'acétylation.

l MENTHOL-*d* NÉOMENTHOL SUR ALUMINE



$C_{10}H_{20}O$

Rappelons que dans le menthol, le groupement — OH est en trans par rapport à l'isopropyle, tandis qu'il est en cis dans le néomenthol. Chez ce dernier isomère la fonction — OH présente d'avantage d'empêchement stérique. Tous les pouvoirs rotatoires sont pris dans l'alcool au tube de 20 avec $c = 0{,}05$.

l **menthol.** — Menthol naturel, codex, $[\alpha]_{578} = -52^0$, $[\alpha]_{436} = -98^0 2$.

TABLEAU III

Dihexyl-n et dicyclohexyl carbinols.

Fraction	Solvant	V cm³	*m* g.	o/o Dihexyl 25 h.	o/o Dihexyl 49 h.	o/o Dihexyl par *n*	n_D^{68}
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5	Dihexyl-n carbinol			1,4219
			5	Dicyclohexyl carbinol			1,4780
1	Éther de pétrole CCl_4	1 800	1	14	2	3	1,4755
2	CCl_4	500	1,55	9	8	11	1,4706
3	CCl_4	1 000	1,55	23	21	34	1,4572
4	CCl_4	1 400	0,9	54	41	50	1,4481
5	Benzène	400	0,9	43	41	53	1,4459
6	»	1 300	1,75	66	73	62	1,4411
7	Éther	300	1,3	66	62	76	1,4337
8	»	1 800	1,05	48	53	84	1,4300
9	Alcool	300	0,25			57	1,4440
Total.			10,25				

Préparation du *d* néomenthol. — Par hydrogénation au platine de la *l* menthone nous avons obtenu un mélange *l* menthol-*d* néomenthol, riche en ce dernier alcool :

$E_{9\,mm.} = 92^{0}5\text{-}93^{0}$; $n_D^{20} = 1,4613$; $[\alpha]_{578} = +\,15^{0}7$; $[\alpha]_{436} = +\,30^{0}0$.

Rappelons que Vavon et Couderc ([14]) ont attribué au *d* néomenthol pur les constantes suivantes :

$E_{20\ mm.} = 107^{0}\text{-}108^{0}$; $d_4^{22} = 0{,}897$; $n_D^{22} = 1{,}4594$; $[\alpha]_{578} = +\ 21^{0}95$; $[\alpha]_{436} = +\ 37^{0}26$.

Par acquit de conscience, nous avons passé 8 g. de ce mélange sur une colonne de 150 g. d'alumine et avons obtenu les fractions suivantes (masse et $[\alpha]_{578}$) :

1 g. : $19^{0}8$; 2,6 g. : $20^{0}2$; 0,8 g. : $19^{0}8$; 0,7 g. : $19^{0}7$; 0,7 g. : $18^{0}8$; 1,3 g. : $-\ 3^{0}2$.

Chromatographie :

400 g. d'alumine. Colonne de 38 × 360 mm.

Les résultats sont indiqués tableau IV.

Malgré un poids d'alumine un peu faible, la séparation des deux isomères est excellente, les pertes par volatilité étant minimes et les bilans $m.[\alpha]$ exacts. Il y a probablement en tête et en queue de la chromatographie certaines impuretés, en quantités très réduites d'ailleurs.

l MENTHOL-*d* NÉOMENTHOL SUR DIVERS ADSORBANTS

Les incertitudes concernant l'ordre des solvants à utiliser avec ces adsorbants nous gênaient particulièrement. Aussi avons-nous tourné la difficulté en nous adressant à la chromatographie de *déplacement*. On fait passer une solution des deux alcools, en proportions sensiblement égales, à travers une colonne d'adsorbant. A un certain moment un produit commence à sortir dans le filtrat. *On continue néanmoins à introduire la solution dans la colonne.* L'isomère le plus adsorbé déplace celui qui l'est moins : ce dernier s'élue en tête. La composition du filtrat tend ensuite progressivement vers celle de la solution initiale.

Dans toutes ces chromatographies de déplacement nous avons utilisé les conditions expérimentales et les symboles suivants :

1) **Le terme « volume adsorbé »** indique la quantité de solution versée dans la colonne sans qu'aucun produit ne sorte dans le filtrat.

([14]) *Compt. rend.*, 1924, **179**, 405-408.

TABLEAU IV

Menthol. Néomenthol.

Fraction	Solvant	V cm³	*m* g.	$[\alpha]_{578}$	o/o Menthol	$m.[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$
Fixation	Éther de pétrole	1 500	7,5	— 52°0	100	— 270	— 98°4
			7,635	+ 15°7	8,5		+ 30°0
1	»	1 100	0,8	+ 17°8	5,6	+ 4	+ 34°4
2	»	900	0,6	+ 21°8	0,3	+ 13	+ 39°6
3	»	2 500	0,6	+ 21°4	0,8	+ 13	+ 39°8
4	Éther de pétrole CCl_4	500	0,8	+ 21°8	0,3	+ 17,5	+ 38°0
5	CCl_4	400	0,6	+ 20°8	1,6	+ 12,5	+ 37°2
6	»	600	0,5	+ 19°4	3,5	+ 9,5	+ 34°6
7	»	1 000	0,7	+ 16°8	7,0	+ 12	+ 32°4
8	»	1 700	0,8	+ 14°6	10	+ 11,5	+ 35°6
9	CCl_4, éther	300	3,8	— 33°4	75	— 127	— 62°6
10	Éther	300	3,3	— 50°0	97	— 165	— 93°8
11	»	500	1,2	— 51°8	99	— 62	— 97°8
12	»	1 100	0,4	— 49°2	96	— 19,5	— 93°0
13	Chloroforme	300	0,1			— 5?	
Total			14,2			— 275,5	

2) Les pouvoirs rotatoires sont pris, au tube de 20 cm., dans l'alcool ($c = 0{,}05$).

3) Les échantillons utilisés présentent comme constantes :

Menthol codex : $[\alpha]_{578} = -51^{0}8$; $[\alpha]_{436} = -97^{0}8$.

Néomenthol accompagné d'un peu de menthol :

$E_{16\ mm.} = 102^{0}$-104^{0} ; $[\alpha]_{578} = +15^{0}4$; $[\alpha]_{436} = +28^{0}$.

4) Nous avons employé des solutions analogues à la solution type suivante :

9 g. menthol
11 g. néomenthol riche
2 000 cm³ éther de pétrole.

Le calcul donne :

$[\alpha]_{578} = -14^{0}8$; $[\alpha]_{436} = -28^{0}6$.

Charbon actif. — 100 g. Colonne de 32,5 × 430 mm.

Fraction	Volume cm³	Masse g.	$[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$
« Volume adsorbé » .	1 100	0		
1	100	0,75	$+19^{0}8$	$+36^{0}0$
2	100	0,8	$+14^{0}0$	$+25^{0}4$
3	300	2,7	$-12^{0}4$	$-23^{0}4$

Gel de silice. — 100 g. Colonne de 32,5 × 185 mm.

Fraction	Volume cm³	Masse g.	$[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$
« Volume adsorbé » .	1 400	0		
1	200	0,45	$+11^{0}6$	$+19^{0}3$
2	100	0,50	$+5^{0}6$	$+10^{0}3$
3	200	1,55	$+1^{0}4$	$+1^{0}4$
4	300	1,95	$-0^{0}6$	$-2^{0}4$
5	300	2,8	$-6^{0}6$	$-13^{0}0$
6	300	2,77	$-5^{0}6$	$-11^{0}0$
7	200	1,85	$-10^{0}6$	$-20^{0}8$

Argile activée. — 100 g. Colonne de 32,5 × 190 mm.

Fraction	Volume cm³	Masse g.	$[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$
« Volume adsorbé » .	1 100	0,23	0^{0}	
1	200	0,7	$+12^{0}2$	$+22^{0}2$
2	100	0,75	$+18^{0}6$	$+34^{0}0$
3	300	2,40	$+16^{0}0$	$+29^{0}6$
4	200	1,95	$-0^{0}6$	$-1^{0}6$
5	200	1,25	$-19^{0}4$	$-37^{0}0$
6	300	2,66	$-18^{0}8$	$-36^{0}8$

Au cours de la chromatographie on constate l'apparition de plusieurs zones violettes ou jaunes, heureusement difficilement éluables. Au début, il sort de la colonne un composé inactif à odeur terpénique, probablement un produit de décomposition du néomenthol. Cette décomposition semble continuer tout au long de l'expérience et l'on peut probablement expliquer ainsi pourquoi les dernières fractions ont un pouvoir rotatoire plus élevé que la solution de départ. Nous rappellerons que l'argile activée a un *p*H très bas.

Sulfate de calcium. — 270 g. Colonne de 32,5 × 500 mm.

Fraction	Volume cm³	Masse g.	$[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$
« Volume adsorbé »	400	0		
1	100	0,90	— 10°8	— 21°0
2	100	0,95	— 14°8	— 28°0
3	100	0,95	— 14°8	— 28°2

Conclusions. — *La règle proposée se vérifie avec les quatre adsorbants essayés.* Ceux-ci se comportent d'ailleurs bien différemment les uns des autres : le charbon donne les fractions les plus riches en néomenthol mais la silice le surpasse si l'on considère uniquement la quantité de menthol adsorbé préférentiellement. L'argile acide sépare bien les deux isomères mais produit des phénomènes de décomposition. Enfin les résultats obtenus avec le sulfate de calcium sont médiocres même si l'on prend 270 g. d'adsorbant et non pas 100 g. comme il était prévu.

CHAPITRE II

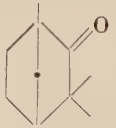
CHROMATOGRAPHIE DES CÉTONES

Nous étudierons successivement les couples suivants : *l* camphre-*d* fenchone ; dibutyl-*n* et dipseudobutyl cétones ; butyl-*n* phényl cétone-pseudobutyl phényl cétone ; dihexyl-*n* et dicyclohexyl cétones ; acétophénone-pseudobutyl phényl cétone.

Nous déterminerons la composition de chaque fraction en nous basant soit sur le pouvoir rotatoire, soit sur le pourcentage de cétone oximée dans un laps de temps déterminé, soit encore sur l'indice de réfraction. Souvent, pour plus de sûreté, nous utiliserons conjointement deux modes de détermination.

l CAMPHRE-*d* FENCHONE

I



II

$C_{10}H_{16}O$

On sait que la fonction cétone présente davantage d'empêchement stérique chez la fenchone (II) *que chez le camphre* (I). *Des mesures de vitesse d'oximation décrites plus loin ont d'ailleurs confirmé ce point de vue.* Tous les pouvoirs rotatoires sont pris au tube de 20 cm., dans l'*éther de pétrole* avec $c = 0{,}05$.

Préparation du camphre gauche. — On oxyde par l'acide nitrique, selon la méthode classique ([13]), le mélange bornéol-isobornéol vu précédemment. Le produit obtenu, racémisé à 10 o/o, comme le pinène de départ, a comme pouvoirs rotatoires :

$$[\alpha]_{578} = -53°2 ; \qquad [\alpha]_{436} = -147°.$$

Préparation de la fenchone droite. — Nous avons distillé deux fois un échantillon de fenchone pure extraite de l'essence de fenouil. Nous avons trouvé les constantes suivantes :

$E^{cor} = 193°\text{-}193°5$; $n_D^{19} = 1{,}4628$; $(\alpha)_{578}$ liq $= +62°5$; $(\alpha)_{436}$ liq $= +145°7$; $[\alpha]_{578} = +59°0$; $[\alpha]_{436} = +140°$ (éther de pétrole).

Chromatographie. — Signalons tout d'abord que ces deux composés sont très volatils et qu'il ne faut pas s'attendre à obtenir un rendement chromatographique quantitatif. En effet, si l'on met 1,7 g. de fenchone dans un cristallisoir de 1,7 cm. de diamètre, après 8 heures et 29 heures de séjour à la température ordinaire, il ne reste plus que 1,35 g. et 0,96 g. de cétone. Dans les mêmes conditions, à partir de 1,67 g. de camphre, on obtient, au bout de 13 heures, 1,32 g. de produit.

400 g. alumine ; colonne 35×450 mm.
5 g. de chaque cétone dans 1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont indiqués tableau V.

La règle proposée se vérifie. Comme prévu, les pertes par volatilité sont importantes et les bilans $m[\alpha]$ les indiquent plus élevées pour la fenchone que pour le camphre. Cette chromatographie est probablement la séparation la plus efficace de celles rencontrées dans ce travail.

TABLEAU V

Camphre. Fenchone.

Fraction	Solvant	Volume cm^3	Masse g.	$[\alpha]_{578}$	o/o Camphre	$m.[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5	— 53°2	100	+ 29	— 147°
			5	+ 59°0	0		+ 140°
1	»	300	1,6	+ 58°6	0,4	+ 94	+ 135°4
2	»	400	0,5	+ 59°8	0	+ 30	+ 138°
3	»	1 100	0,7	+ 56°2	3	+ 39,5	+ 131°8
4	Éther de pétrole Benzène	1 100	2,7	— 41°4	89	— 112	— 117°
5	Benzène	400	0,6	— 50°9	98	— 30,5	— 140°6
6	»	2 000	0,4	— 49°6	97	— 20	— 133°2
7	Éther, $CHCl_3$ Méthanol	1 600	0,03				
Total.			6,5			+ 1	

Détermination des vitesses d'oximation. — On a préparé les trois liqueurs titrées suivantes :

acide sulfurique N/10 exact ; soude aqueuse : N × 0,932 ; solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine N (par pesée du chlorhydrate pur).

Tous les dosages se font avec le bleu de bromophénol comme indicateur, en *diluant suffisamment pour avoir une concentration en alcool inférieure à 15 o/o.* Ils sont d'ailleurs peu précis car le virage du bleu de bromophénol est assez progressif par suite, probablement, d'effets tampons.

La détermination des vitesses d'oximation est effectuée à la température ordinaire et de la façon suivante : dans une fiole jaugée de 50 cm³, on met :

2/300 de mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine : 6,65 cm³,

1,2/300 mol. de soude : 4,3 cm³.

1/300 mol. de cétone : 0,507 g.

On complète par de l'alcool à 95°. Ces proportions respectives de chlorhydrate d'hydroxylamine, de soude et de cétone, découlent des travaux effectués par P. Anziani ([15]). On fait des prises d'essais de 5 cm³ et après dilution, on dose par l'acide sulfurique. Appelons :

w' le volume d'acide sulfurique ajouté au cours de l'essai à blanc,

w le volume d'acide sulfurique ajouté dans les mesures de vitesses d'oximation.

Si l'on exprime w et w' en centimètres cubes, on trouve facilement la formule suivante :

$$\text{o/o de cétone oximée} = (w' - w)\ 3o.$$

Voici les résultats obtenus :

1) *Essai à blanc :*

Temps h., min.	w' cm³
—	—
0,05	4,55
17,34	4,35
67,50	3,80

2) *Camphre :*

Temps h., min.	w cm³	Cétone oximée o/o
—	—	—
0,18	4,5	1,5
1,11	4,45	3
18,47	3,75	18
70,08	2,55	37

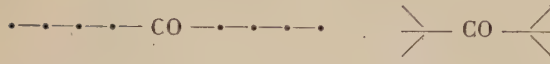
3) *Fenchone :*

0,11	4,6	— 1,5
1,04	4,5	1,5
18,10	4,25	3
69,47	3,80	0

On voit que la fenchone est beaucoup moins réactive que le camphre. Remarquons également que la décomposition de l'hydroxylamine est loin d'être négligeable. On verra par la suite qu'il semble plus avantageux d'opérer avec du chlorhydrate d'hydroxylamine sans addition de soude.

([15]) *Thèse Nancy*, 1936.

DIBUTYL-*n* ET DIPSEUDOBUTYL CÉTONES



$C_9H_{18}O$

*Il est bien connu que la dipseudobutyl cétone, très encombrée, ne donne aucun dérivé cristallisé (oxime, semi-carbazone, etc...) alors que la dibutyl-*n *cétone en donne facilement.*

Préparation de la dibutyl-*n* cétone. — Le bromure de butyl-*n* (E = 99°-101°) [16] sert de point de départ. Une partie de celui-ci est transformée en cyanure de butyle (R = 57 o/o, E = 140°-142°) en se basant sur la préparation du cyanure de benzyle [16]. L'autre partie est combinée au magnésium (2 mol. bromure, 3 at. de Mg et 1 500 cm³ d'éther). Puis on ajoute lentement 1 mol. de cyanure de butyle et l'on fait bouillir à reflux 3 heures. On obtient une cétone assez impure (E = 183°-195°). On prépare donc la semi-carbazone (R = 72 o/o et F = 90°) que l'on décompose par entraînement à la vapeur d'eau en présence d'acide chlorhydrique. Après les traitements habituels, on a la cétone cherchée, présentant comme constantes :

$$E = 188°\text{-}189°5 ; \qquad n_D^{20} = 1,4196.$$

Préparation de la dipseudobutyl-cétone. — La sodation et l'alcoylation de la pinacoline nous ayant donné de mauvais résultats, nous avons appliqué la méthode de F. Whitmore [17] : on fait agir à — 10°, *1,5 mol.* de chlorure de tertiobutyl-magnésium sur *8 mol.* de chlorure de pivalyle. Le produit obtenu (E = 154°-160°, $n_D^{20} = 1,4071$) est certainement assez impur.

Détermination des vitesses d'oximation. — Nous avons utilisé exactement *les mêmes conditions expérimentales* que pour l'oximation du camphre et de la fenchone.

1) *Dibutyl-*n *cétone.*

Temps h., min.	*w* cm³	Cétone oximée o/o
0,04 1/2	2,05	75
0,20 1/2	1,15	102
0,32	1,15	102
0,52	1,15	102
3,12	1,15	102

[16] *Organic Syntheses*, John Wiley and sons, New-York.
[17] *Rec. Trav. Chim.* 1938, 57, 562-568.

2) *Dipseudobutyl cétone.* — Dans le même laps de temps, elle ne réagit pas.

Pour déterminer dans un mélange de ces deux isomères la proportion de dibutyl-*n* cétone, il suffit donc de mesurer le pour cent de cétone oximée pour des temps de réaction compris entre 1 heure et 3 heures.

Chromatographie. — Cette chromatographie est difficile à réaliser à cause de la très grande volatilité des deux cétones. Voici les principaux résultats obtenus :

400 g. d'alumine ; colonne de 36,5 × 430 mm.
5 g. de chaque cétone dans 1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Première fraction :

500 cm³ éther de pétrole			4,4 g. de produit
Temps. . .	1 heure	1,35	2,05
w	3,4 cm³	3,35	3,4

donc 35 o/o de dibutyl-*n* cétone.

Deuxième fraction :

1 700 cm³ éther de pétrole. . . .		1,15 g.
Temps. . .	1 heure	1,30
w	1,45 cm³	1,45

donc 93 o/o de dibutyl-*n* cétone.

Troisième fraction :

200 cm³ benzène.		0,65 g.
Temps. . .	1 heure	2
w	1,1 cm³	1,1

donc 103 o/o de dibutyl-*n* cétone.

Quatrième fraction :

800 cm³ benzène. . . . . 0,10 g.

Cinquième fraction :

800 cm³ éther et alcool. . . . . 0,15 g.

Conclusion. — *Ici encore, la notion d'empêchement stérique semble s'appliquer à la chromatographie.*

BUTYL-*n* PHÉNYL CÉTONE ET PSEUDOBUTYL PHÉNYL CÉTONE

$C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ $C_6H_5-CO-C(CH_3)_2-CH_3$ $C_{11}H_{14}O$

Nous allons voir que ces composés sont faciles à préparer à l'état pur et ne sont pas trop volatils. Malheureusement les vitesses d'oximation de ces deux cétones isomères sont assez voisines, ce qui diminue la précision des dosages servant à déterminer la composition de chaque fraction.

Préparation de la butyl-*n* phényl cétone. — On utilise la réaction :

$$C_6H_5-COCl + C_4H_9-MgBr \rightarrow C_6H_5-CO-C_4H_9.$$

La cétone brute $E^{cor} = 249°\text{-}255°$ est transformée en semi-carbazone $F = 159°$. Par hydrolyse on obtient un liquide dont les constantes sont :

$$E^{cor} = 249°5\text{-}252°5 ; \qquad n_D^{14} = 1,5168.$$

Préparation de la pseudo-butyl phényl cétone. — L'action du chlorure de tertiobutyl magnésium sur le chlorure de benzoyle donne une cétone liquide : $E^{cor} = 225°\text{-}228°5$. La semi-carbazone est recristallisée (F^{cor} : 160°-160°5) puis hydrolysée.

$$E^{cor} = 227°\text{-}228° ; \qquad n_D^{14} = 1,5122.$$

Le rendement de la purification, à partir de la cétone brute, est de 83 o/o.

Détermination des vitesses d'oximation. — Nous avons adopté un mode opératoire très voisin de celui utilisé pour le camphre et la fenchone. Comme seules différences importantes nous mentionnerons : une concentration des composés réagissants plus faible que précédemment et la *suppression de la soude*.

1) Dans une fiole de 50 cm³ on met :
1/300 de molécule. de cétone *0,540 g*.

2) Dans une seconde fiole de 50 cm³ on met :
2/300 de molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine
= 6,65 cm³ de solution normale.

On complète les deux fioles avec de l'alcool à 95°. On met au *thermostat à 25°* et on mélange leur contenu lorsque l'équilibre des tem-

pératures est atteint. L'indicateur coloré utilisé est le bleu de bromophénol. On fait des pipettages de 10 cm³. On dilue avec 50 cm³ environ d'eau distillée et on titre *en versant S cm³ de soude 0,98 N/10.*

Le pourcentage de cétone oximée est : 29,4 × S.

Les résultats trouvés sont donnés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

1) *Essai à blanc :* La décomposition du chlorhydrate d'hydroxylamine est absolument négligeable.

2) *Butyl-*n *phényl cétone :*

Temps, heures, minutes	S cm³	Cétone oximée o/o
—	—	—
1,00	1,25	37
2,15	1,80	53
4,40	2,20	65
7,05	2,45	72

3) *Pseudobutyl- phényl cétone :*

1,00	0,50	15
2,15	1,00	29
4,40	1,60	47
7,05	1,95	57

4) *2/3 butyl-*n *phényl cétone + 1/3 pseudobutyl phényl cétone :*

1,00	1
2,15	1,5

5) *1/3 butyl-*n *phényl cétone + 2/3 pseudobutyl phényl cétone :*

1,00	0,8
2,15	1,2

On voit que les vitesses d'oximation de ces deux cétones ne sont pas très différentes.

Le graphique S en fonction du pour cent en chacune des deux cétones (temps 1 heure et 2 h. 15) permet de déterminer, d'ailleurs avec une faible précision, la composition de chaque fraction.

Chromatographie.

400 g. d'alumine ; colonne de 36,5 × 390 mm.
5 g. de chaque cétone dans 1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont indiqués tableau VII.

TABLEAU VII

*Butyl-*n *et pseudo-butyl phényl cétones.*

Fraction	Solvant	V cm³	*m* g.	S 1 h.	S 2 h. 15	o/o Butyl-*n* 1 h.	o/o Butyl-*n* 2 h. 15	n_D^{14}
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5	1,25	1,8	Butyl-*n* phényl cétone		1,5168
			5	0,5	1,0	Pseudo-butyl phényl cétone		1,5122
1	»	700	0,35	0,0	0,05			1,5102
2	»	200	0,70	0,6	1,0	10	4	1,5189
3	»	200	0,55	0,65	1,15	17	23	
4	»	400	0,80	0,85	1,35	44	48	1,5152
5	»	2 300	1,65	0,9	1,35	51	48	1,5153
6	Benzène	100	2,15	0,9	1,35	51	48	1,5183
7	»	200	0,50	1,0	1,45	64	61	1,5180
8	Benzène Éther. Alcool	1 600	2,55	0,0	0,1			
Total			9,25					

Malgré la grande pureté des composés chromatographiés, on observe que les différentes fractions sont toutes plus ou moins contaminées par des substances étrangères, probablement des produits de condensation. Ainsi la première et la dernière fraction ne renferment aucune des deux cétones de départ. *Cette chromatographie semble cependant respecter la règle proposée.*

DIHEXYL-*n* CÉTONE - DICYCLOHEXYL CÉTONE

*Nous montrerons, par des mesures de vitesses d'oximation, que l'empêchement stérique est nettement plus important chez la dicyclohexyl cétone que chez la dihexyl-*n *cétone.*

Préparation de la dihexyl-*n* cétone. $C_{13}H_{26}O$. — On utilise la méthode de Sabatier et Mailhe ([18]).

Jolies paillettes blanches F : 29°5-30°5 ; $n_D^{35} = 1{,}4280$.

Préparation de la dicyclohexyl cétone. $C_{13}H_{22}O$. — On part du dicyclohexylcarbinol étudié précédemment. Ce composé est oxydé par le mélange sulfochromique en appliquant le procédé employé dans la préparation de la menthone ([16]). On obtient avec un rendement de 85 o/o un liquide bouillant à :

$$E^{cor}/15 \text{ mm.} = 150°\text{-}151° ; \qquad n_D^{35} = 1{,}4782.$$

Détermination des vitesses d'oximation. — On utilise exactement les mêmes conditions expérimentales que pour le couple butyl-*n* phényl cétone-pseudobutyl phényl cétone. Les dosages se font avec de la soude N/10 × 0,978. On prendra la valeur moyenne $C_{13}H_{24}O$ ce qui donne pour 1/300 de molécule : *0,654 g*. En appelant, comme précédemment, S le volume de soude ajouté, on trouve :

$$o/o \text{ de cétone oximée} = S \times 29{,}3.$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau VIII.

Chromatographie.

400 g. d'alumine ; colonne de 36,5 × 410 mm., 5 g. de chaque cétone dans 1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IX.

Le pourcentage de dihexyl-*n* cétone contenue dans chaque fraction est déterminé, d'une part, grâce aux deux valeurs mesurées de S, d'autre part, à l'aide de la formule :

$$o/o \text{ de dihexyl-}n \text{ cétone} = \frac{1{,}4782 - n_D^{35}}{0{,}000502}.$$

Cette formule a été établie en admettant que *n* varie proportionnellement à la composition des différentes fractions.

([18]) *Compt. rend.*, 1914, **158**, 830-835.

Tableau VIII

Temps, heures, minutes	S cm³	Cétone oximée o/o
—	—	—
1) *Dihexyl-*n *cétone :*		
0,01	0,5	15
0,10	1,4	41
0,20	1,65	48
0,35	2,10	62
1,35	2,65	78
3,35	2,90	85
5,35	3	88
24,40	3	88
47,50	2,95	86
2) *Dicyclohexyl cétone :*		
0,35	0	
1,35	0	
2,35	0,10	3
4,35	0,2	6
6,22	0,25	7
25	0,90	26
30,10	0,95	28
47,40	1,15	34
98,20	1,35	40
3) *2/3 dihexyl-*n *cétone + 1/3 dicyclohexyl cétone :*		
0,35	1,4	
1,35	1,85	
4) *1/3 dihexyl-*n *cétone + 2/3 dicyclohexyl cétone :*		
0,35	0,75	
1,35	0,95	

5) *Essai à blanc :* On peut négliger la décomposition du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Ces deux cétones, *malgré leurs grandes différences de réactivité*, se séparent faiblement par chromatographie sur alumine. Les deux méthodes utilisées pour déterminer le pour cent de dihexyl-*n* cétone donnent des valeurs concordantes, sauf pour les deux dernières fractions qui paraissent souillées par une impureté.

Nous proposerons l'hypothèse suivante : Si l'on en croit les travaux de E. Smith et Lerosen ([19]), les chaînes latérales de la dihexyl-*n* cétone, auraient tendance à s'enrouler. Les deux cétones présenteraient donc à l'état *adsorbé* des formes très voisines. Rappelons que les carbinols correspondants, *mieux adsorbés*, donnent une meilleure séparation.

([19]) *Anal. Chem.*, 1951, 23, 732-735.

TABLEAU IX

Dihexyl-n et dicyclohexyl cétones.

Fraction	Solvant	V cm³	*m* g.	o/o Dihexyl o h. 35	o/o Dihexyl 1 h. 35	o/o par n_D^{35}
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5			
			5			
1	»	200	0,8	47	47	44
2	»	100	0,7	50	49	52
3	»	200	1,6	54	52	53
4	»	200	0,9	52	52	54
5	»	300	0,8	52	52	54
6	»	400	0,45	52	49	54
7	»	1 600	1,05	52	49	53
8	Banzène	100	2,2	59	56	59
9	»	200	0,55	54	49	41
10	Benzène Alcool	800	0,4	7	11	18
Total			9,45			

ACÉTOPHÉNONE-PSEUDOBUTYL PHÉNYL CÉTONE

On utilise de l'acétophénone « pure » distillée :

$$E = 201^{\circ}\text{-}201^{\circ}5; \qquad n_D^{25} = 1{,}5317$$

quant à la pseudobutylphényl cétone, sa préparation a été donnée plus haut.

Détermination des vitesses d'oximation. — On se sert du mode opératoire utilisé pour les butyl-*n* phényl et pseudobutyl phényl cétones. Comme masse moléculaire, on adopte la moyenne des masses moléculaires des deux composés, soit, pour 1/300 de molécule, 0,470 g. On titre avec une solution de potasse N/10 × 0,8 (S cm³).

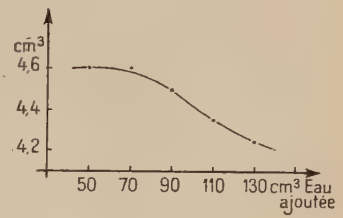


Fig. 1.

Nous avons fait l'expérience préliminaire suivante : On oxime à fond l'acétophénone puis on effectue plusieurs dosages en faisant varier la quantité *d'eau ajoutée aux prises d'essai de 10 cm³*. Les valeurs trouvées sont portées sur le *figure 3*. Elles montrent l'importance de la proportion d'eau employée. Aussi, pour nos dosages, prendrons-nous dorénavant une pipette *graduée* et ajouterons-nous exactement 60 cm³ d'eau avant le virage du bleu de bromophénol.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau X :

Tableau X

Temps, heures, minutes,	S cm³
1) *Acétophénone :*	
1	2,9
1,20	3,2
2) *Pseudobutyl phényl cétone :*	
1	0,9
1,20	1,1
3) *2/3 acétophénone + 1/3 pseudobutyl phényl cétone :*	
1	2,25
1,20	2,50
4) *1/3 acétophénone + 2/3 pseudobutyl phényl cétone :*	
1	1,60
1,20	1,80

Chromatographie.

400 g. d'alumine ; colonne de 36,5 × 415 mm. ; 5 g. de chaque cétone dans 1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Les résultats trouvés sont indiqués dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Acétophénone. Pseudobutyl phényl cétone.

Fraction	Solvant	V cm³	*m* g.	o/o Acétophénone 1 h.	o/o Acétophénone 1 h. 20	o/o par *n*	n_D^{25}
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5	Acétophénone			1,5317
			5	Pseudobutyl Phényl cétone			1,5072
1	»	200	1,65	— 5	— 5	15	1,5108
2	»	200	1,25	— 3	— 5	4	1,5081
3	»	400	1,25	4	5	— 2	1,5067
4	»	800	1,0	24	24	15	1,5110
5	»	1 500	0,75	74	76	80	1,5268
6	CCl_4	1 200	1,7	72	71		1,5440
7	Benzène	600	1,2	56	54		1,5638
8	Benzène Chloroforme	1 100	0,7	27	24		1,5593
9	Éther	200	0,4				1,5361
10	Éther. Alcool	600	0,1				
Total.			9,40				

Le pourcentage d'acétophénone est donné par les mesures de S et par la formule :

$$\text{o/o acétophénone} = \frac{n_D^{25} - 1{,}5072}{0{,}0245} = 100.$$

Dans cette chromatographie, les pertes par volatilité sont faibles mais il se produit de nombreux phénomènes de décomposition ou de condensation. Si les fractions 2, 3, 4, 5 paraissent à peu près propres, la fraction 1 renferme probablement une substance étrangère. Quant aux fractions 6, 7, 8, 9, 10 elles sont certainement très impures. Cependant *l'ordre de séparation semble vérifier la règle proposée.*

CHAPITRE III

CHROMATOGRAPHIE DES ESTERS, ÉTHERS ET OXIMES

Nous examinerons successivement un couple d'acétates, un couple de formiates, un couple d'esters éthyliques (R — $CO_2C_2H_5$, R' — $CO_2C_2H_5$), un couple d'éther-oxydes et un couple d'oximes.

ACÉTATE DE *l* MENTHYLE-ACÉTATE DE *d* NÉOMENTHYLE

Tous les pouvoirs rotatoires sont pris au tube de 20 cm. dans l'alcool ($c = 0{,}05$).

Préparation de l'acétate de *l* menthyle. $C_{13}H_{22}O_2$. — En utilisant la méthode de R. Hall, Holcomb et Griffin ([20]), nous avons obtenu, avec un rendement de 83 o/o, un liquide présentant les constantes suivantes :

$E^{cor} = 229°\text{-}230°3$; $n_D^{25} = 1{,}4451$; $(\alpha)_{578}$ liq. $= -76°15$; $[\alpha]_{578} = -88°2$; $[\alpha]_{436} = -166°6$ (alcool).

Préparation de l'acétate de *d* néomenthyle. $C_{13}H_{22}O_2$. — Nous sommes partis d'un mélange menthol-néomenthol, riche en néomenthol. Ce produit : $[\alpha]_{578} = +15°7$, $[\alpha]_{436} = +30°0$ est acétylé selon la méthode indiquée ci-dessus. On obtient un *liquide* :

$E^{cor} = 226°\text{-}229°$; $n_D^{25} = 1{,}4442$; $(\alpha)_{578}$ liq. $= +27°90$; $[\alpha]_{578} = +33°8$; $[\alpha]_{436} = +62°2$ (alcool).

([20]) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1940, 12, 187-188.

O. Zeitschel et Schmidt ([21]) donnent comme constantes :

$F : 37^{\circ}2\text{-}37^{\circ}8$; $E = 227^{\circ}$; $n_D^{25} = 1{,}44381$; $(\alpha)_D^{32} = +38^{\circ}1$.

Faisons remarquer que notre produit est liquide et qu'il n'a pas cristallisé, même en le laissant séjourner trois jours à -24°. Par contre, à la température ordinaire et au bout de plusieurs mois, il s'est formé de gros cristaux baignant dans une huile. Ceci est fort compréhensible puisque nous étions partis d'un mélange d'isomères.

Chromatographie.

400 g. d'alumine ; colonne de 36,5 × 400 mm.
4,5 g. acétate de menthyle.
5,5 g. acétate de néomenthyle impur.
1 000 cm³ éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau XII.

Nous constatons que *la séparation des deux isomères est nulle.* Le gène stérique supplémentaire créé par le CH_3 du groupement

$$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

en est peut-être la cause. Ces acétates sont d'ailleurs légèrement saponifiés si l'on se réfère aux fractions 6 et 7 et aux bilans $m.[\alpha]$. Rappelons que J. Jacques et Mathieu ([22]) ont constaté une hydrolyse partielle de l'acétate d'éthyle sur alumine.

FORMIATES DE *l* MENTHYLE ET DE *d* NÉOMENTHYLE

Tous les pouvoirs rotatoires sont pris au tube de 20 cm. dans l'alcool ($c = 0{,}05$).

Préparation du formiate de *l* menthyle. $C_{11}H_{20}O_2$. — On emploie la méthode de A. Béhal ([23]) (anhydride mixte acétoformique). Dans un ballon on met :

anhydride acétique : 1/4 de molécule.
acide formique à 98 o/o : 1/4 × 11/10 de molécule.

On chauffe quelques instants à 50° puis on refroidit dans la glace. On ajoute alors 1/4 de molécule de *l* menthol et l'on porte au thermostat à 50° pendant 48 heures. On isole ensuite, avec un rendement de 87 o/o, un liquide ayant les constantes suivantes :

([21]) *Ber. deut. chem. Ges.*, 1926, **59**, 2303.
([22]) *Bull. Soc. chim. France*, 1946 [5], **13**, 94-98.
([23]) *Ann. chim. et phys.*, 1900 [7], **20**, 411-432.

$E^{cor} = 224^{o}\text{-}226^{o}$; $n_D^{17} = 1{,}4501$; $(\alpha)_{578}$ liq. $= -8^{o}0$; $[\alpha]_D = -86^{o}2$ $[\alpha]_{578} = -90^{o}2$; $[\alpha]_{436} = -169^{o}6$ (alcool).

o/o H mobile en molécules (*) = 2,5 o/o.

TABLEAU XII

Acétates de menthyle et de néomenthyle.

Fraction	Solvant	V cm^3	m g.	$[\alpha]_{578}$	$m.[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$	n_D^{25}
Fixation	Éther de pétrole	1 000	4,5	— 88°2	— 211	— 166°6	1,4451
			5,5	+ 33°8		+ 62°2	1,4442
1	»	200	1,0	— 20°2	— 20	— 39°2	1,4442
2	»	100	0,6	— 21°2	— 12,5	— 41°2	1,4442
3	»	200	1,25	— 21°2	— 26,5	— 42°0	1,4445
4	»	1 100	2,6	— 19°8	— 51,5	— 38°6	1,4443
5	Éther de pétrole CC_4	800	2,65	— 20°8	— 55	— 39°8	1,4443
6	Benzène	800	0,85	— 8°8	— 7,5	— 15°9	1,4460
7	Éther	300	0,05				1,4580
Total			9,0		— 173		

Ces constantes sont en accord avec celles que l'on peut trouver dans la littérature. Cependant notre produit ne doit pas être tout à fait pur car l'analyse n'est pas très satisfaisante :

Anal. : Tr. o/o : C, 72,6 ; H, 11,2. — Calc. : C, 71,69 ; H, 10,94.

(*) Cette expression signifie que pour 100 mol. d'ester, il y a 2,5 at. d'hydrogène mobile.

Préparation du formiate de *d* néomenthyle. — Ce composé paraissant inconnu, nous sommes partis du néomenthol pur et non d'un mélange d'isomères. La méthode de Béhal nous a donné avec un rendement de 95 o/o un liquide :

$E^{cor}/8$ mm. $= 92^{0}$-94^{0} ; $n_D^{17} = 1{,}4505$; o/o H mobile en molécules : 1,6 o/o ; $[\alpha]_D = +\ 51^{0}00$; $[\alpha]_{578} = +\ 53^{0}0$; $[\alpha]_{436} = +\ 97^{0}4$.

Analyse pas très satisfaisante : Tr. o/o : C, 72,5 ; H, 11,2.

Signalons qu'un cristal d'acétate de néomenthyle se dissout dans du formiate de néomenthyle.

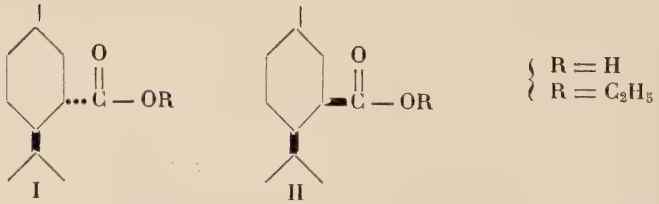
Chromatographie.

400 g. d'alumine. Colonne de 36,6 × 400 mm. 5 g. de chaque formiate dans 1 000 cm^3 d'éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont indiqués tableau XIII.

Les phénomènes de décomposition sont considérables et l'indice de réfraction est très utile ici pour interpréter les résultats. Il permet de considérer les trois premières fractions comme étant presque pures, *l'ordre de séparation semblant vérifier la règle proposée.* Les formiates, surtout celui de menthyle, s'hydrolysent sur alumine, l'acide formique restant dans la colonne. Signalons que les deux dernières fractions sont constituées par du menthol presque pur et que le néomenthol a un indice de réfraction : $n_D^{17} = 1{,}4628$.

P MENTHANE-3 CARBOXYLATES D'ÉTHYLE (TRANS ET CIS). $C_{13}H_{24}O_2$.



On trouve dans la littérature les constantes des composés suivants :

Chlorure de menthyle : E/15 mm. $= 91^{0}5$; $(\alpha)_D$ liq. $= -\ 47^{0}5$ ([24]).

Chlorure de néomenthyle : $(\alpha)_D$ liq. $= +\ 42^{0}21$; $n_D^{20} = 1{,}46403$ ([24]).

Acide menthane carboxylique : F : 65°-66° ; $[\alpha]_D = -\ 54^{0}16$ ([25]) (I, R = H).

([24]) W. Huckel et Pietrzok, *Ann. Chem. Justus Liebigs*, 1939, 540, 250-274.

([25]) N. Kurssanow, *Zhur. Russ. Fiz. khim. Obshchestva*, 1914, 46, 831 ; *Chem. Zentr.*, 1915, 1, 893-894.

TABLEAU XIII

Formiates de menthyle et de néomenthyle.

Fraction	Solvant	V cm³	m g.	$[\alpha]_{578}$	m.$[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$	n_D^{17}
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5	— 90°2	— 186	— 169°6	1,4501
			5	+ 53°0		+ 97°4	1,4505
1	»	1 000	0,6	+ 37°4	+ 22,5	+ 68°7	1,4512
2	»	2 300	0,85	+ 35°4	+ 30	+ 64°6	1,4509
3	CCl_4	300	0,55	+ 19°5	+ 10,5	+ 34°3	1,4510
4	»	1 400	0,95	+ 13°4	+ 12,5	+ 23°8	1,4522
5	CCl_4 Benzène	300	0,4	+ 13°2	+ 5,5	+ 22°6	1,4565
6	Benzène	1 200	1,0	+ 4°0	+ 4	+ 6°2	1,4607
7	Benzène Éther	200	1,4	— 14°2	— 20	— 27°8	1,4615
8	Éther	200	0,65	— 35°7	— 23	— 68°6	Pâteux
9	»	1 200	1,55	— 49°0	— 76	— 92°2	Solide
10	Éther. Alcool	500	0,35	— 48°2	— 17	— 90°3	Solide
Total.			8,3		— 51		

Par contre l'acide néomenthane carboxylique (II, R = H) est très mal connu : il tournerait à droite et serait liquide. Les deux esters éthyliques (I et II, R = C_2H_5) semblent inconnus.

Nous donnons ici quelques résultats préliminaires qu'il faudra considérer comme *un simple point de départ.*

Préparation des esters. — En traitant du *l* menthol par du pentachlorure de phosphore, nous avons obtenu un liquide :

$$E/9\ mm. = 77^{\circ}\text{-}86^{\circ}\ (\text{très long palier à } 85^{\circ}) ; \qquad (\alpha)_{578} = -10^{\circ}80.$$

L'action du magnésium et du gaz carbonique sur ce mélange de chlorures conduit à un acide huileux :

$$n_D = 1{,}4657 ; \qquad (\alpha)_{578}\ \text{liq.} = -28^{\circ}44.$$

Cet acide, estérifié par l'alcool éthylique, donne un mélange d'esters ayant les constantes suivantes :

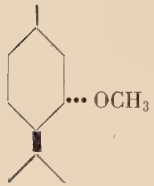
$E^{cor}/9$ mm. $= 113^{\circ}\text{-}115^{\circ}5$; o/o hydrogène mobile en molécules : 3,7 ; $n_D^{25} = 1{,}4458$; $[\alpha]_{578} = -35^{\circ}2$; $[\alpha]_{436} = -66^{\circ}0$ (alcool).

Chromatographie. — Tous les pouvoirs rotatoires sont pris au tube de 20 cm. dans l'alcool $c = 0{,}05$. En chromatographiant selon nos conditions habituelles le mélange d'esters, nous avons obtenu des fractions successives ayant les $[\alpha]_{578}$ suivants : $+16^{\circ}4$; $-22^{\circ}9$; $-41^{\circ}2$; $-42^{\circ}2$; $-42^{\circ}6$; $-42^{\circ}8$; $-42^{\circ}9$; $-42^{\circ}0$; $-43^{\circ}2$. Les indices de réfraction indiquent que la pureté des différentes fractions est très satisfaisante. Nous retiendrons donc que *l'ester dextrogyre est moins adsorbé que l'ester lévogyre.*

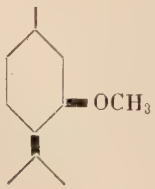
Saponifications partielles. — Des expériences de saponification ont montré que l'ester dextrogyre est *un peu plus difficile à saponifier que l'ester lévogyre.*

La détermination de la structure cis ou trans de certains acides cyclaniques paraît donc se présenter sous un jour favorable puisque la chromatographie et les vitesses de réaction semblent conduire ici encore à des résultats concordants.

ÉTHER-OXYDES MÉTHYLIQUES DU *l* MENTHOL ET DU *d* NÉOMENTHOL



I



II

$C_{11}H_{22}O$

Tous les pouvoirs rotatoires sont pris au tube de 20 cm. dans l'alcool $c = 0{,}05$.

Préparation de l'éther-oxyde méthylique du *l* menthol (I). — En faisant agir successivement du sodium et du sulfate de méthyle sur du menthol, nous avons obtenu un produit renfermant 7 o/o d'hydrogène mobile en molécules. Le méthylate de sodium a donné des résultats encore plus médiocres. Finalement nous avons mis au point la préparation suivante : on prend une solution de tertiobutylate de sodium : 2/10 de molécule dans 200 cm³ de *toluène*. A cette solution, on ajoute 15,6 g. (1/10 de mol.) de *l* menthol. On fait bouillir à reflux en *distillant de temps à autre*, jusqu'à ce que l'alcool tertiobutylique ne prenne plus naissance. On introduit alors avec précautions 3/10 de molécule de sulfate de méthyle. Après une ébullition à reflux de 1/4 d'heure, on entraîne deux fois à la vapeur d'eau en présence de phosphate trisodique. On obtient finalement un liquide (11 g.) présentant les constantes suivantes :

$E_{14mm.} = 85°\text{-}88°$; $E = 195°\text{-}198°$; o/o d'H mobile en molécules : 4 ; $[\alpha]_D = -95°8$; $[\alpha]_{578} = -100°0$; $[\alpha]_{436} = -188°2$; $n_D^{23} = 1,4433$.

Anal. : Tr. o/o : C, 77,87 ; H, 12,92. — Théorie : C, 77,58 ; H, 13,02.

Préparation de l'éther-oxyde méthylique du *d* néomenthol (II). — On emploie la même méthode que ci-dessus. On obtient un liquide :

$E_{12\,mm.} = 78°\text{-}98°$; e/o d'H mobile en molécules : 20.

On voit que le néomenthol est beaucoup plus difficile à méthoxyler que le menthol. Pour purifier les 15 g. de produit que nous possédions, nous avons effectué quatre distillations fractionnées successives à la pression ordinaire.

Nous avons obtenu 8 g. d'un liquide :

$E = 192°\text{-}195°$; o/o d'H mobile en molécules : 11 ; $d_{17}^{17} = 0,864$; $[\alpha]_D = +27°0$; $[\alpha]_{578} = +28°3$; $[\alpha]_{436} = +49°4$; $n_D^{23} = 1,4438$.

Anal. : Tr. o/o (moyenne de quatre analyses) : C, 76,69 ; H, 12,56. — Théorie : C, 77,58 ; H, 13,02.

Réfraction moléculaire $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 52,6$. R. M. calculé : 52,4.

Visiblement ce produit n'est pas absolument pur. Cependant, sa densité et son indice de réfraction sont très voisins de ceux de l'éther oxyde méthylique du menthol. Aussi avons-nous renoncé à purifier davantage ce produit. Signalons que l'éther-oxyde méthylique du néomenthol semble inconnu dans la littérature.

Chromatographie.

400 g. d'alumine. Colonne de 36,5 × 410 mm. 5 g. de chaque éther-oxyde dans 1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont indiqués tableau XIV.

TABLEAU XIV

Éther-oxydes méthyliques du menthol et du néomenthol.

Fraction	Solvant	V cm³	m g.	$[\alpha]_{578}$	$m.[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$	n_D^{23}
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5	— 100°0	— 358,5	— 188°2	1,4433
			5	+ 28°3		+ 49°4	1,4438
1	»	200	0,85	+ 35°0	+ 29,5	+ 60°8	1,4410
2	»	200	1,2	+ 34°7	+ 41,5	+ 60°0	1,4408
3	»	400	1,7	+ 11°0	+ 18,5	+ 17°0	1,4419
4	»	1 100	1,8	— 101°4	— 182,5	— 191°4	1,4428
5	Éther de pétrole CCl_4	800	1,85	— 103°0	— 190,5	— 193°8	1,4427
6	CCl_4. Benzène Éther	800	0,8	— 76°4	— 61	— 140°8	1,4460
Total.			8,2		— 344,5		

Les deux isomères sont peu adsorbés. Cependant leur séparation chromatographique est remarquable et *vérifie la règle proposée*. Contrairement à ce que nous pensions, l'indice de réfraction de l'éther-oxyde méthylique du néomenthol (1,4410) semble inférieur à celui de l'éther-oxyde méthylique du menthol (1,4430). Quant à l'impureté qui souillait initialement l'éther-oxyde méthylique du néo-

menthol, elle paraît s'être concentrée dans la dernière fraction. Signalons enfin comme fort possible l'isomérisation mentholate de sodium ⇆ néomentholate de sodium pendant la préparation des deux éther-oxydes.

OXIMES DU *d* CAMPHRE ET DE LA *d* FENCHONE

L'oxime de la fenchone est très peu soluble dans les solvants habituels mais elle se dissout facilement dans l'acide acétique. Nous

Tableau XV

Oximes du camphre et de la fenchone.

Fraction	Solvant	V cm³	*m* g.	$[\alpha]_{578}$	o/o Oxime camphre	$m.[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5	— 53°6	100	+ 61	— 107°6
			5	+ 65°8	0		+ 136°0
1	Benzène	1 300	0,7	+ 65°0	0,7	+ 45,5	+ 134°8
2	Éther	200	1,45	+ 66°2	0	+ 96	+ 137°8
3	»	300	1,4	+ 63°6	2	+ 89	+ 132°6
4	»	400	0,65	+ 52°8	11	+ 34,5	+ 112°0
5	Éther Chloroforme	3 100	2	— 22°2	74	— 44,5	— 42°2
6	Chloroforme Acétone	200	3,2	— 34°8	84	— 111,5	— 69°2
7	Acétone	700	10,05	— 3°6		— 36	— 8°0
Total.			19,45			+ 73	

prendrons donc tous les pouvoirs rotatoires, au tube de 20 cm., dans l'acide acétique ($c = 0{,}05$). Ce solvant n'exerce aucune influence néfaste sur les oximes étudiées.

Chromatographie.

400 g. d'alumine non traitée à l'acide chlorhydrique.
Colonne de 3,65 × 400 mm.
5 g. oxime du *d* camphre ; $F^{cor} = 119°$.
5 g. oxime de la *d* fenchone ; $F = 165°$ (sublimation).
1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont indiqués tableau XV.

La séparation des deux oximes est satisfaisante et *vérifie la règle proposée*. Si l'on examine la 7ᵉ fraction, on y trouve la preuve que l'*acétone ne doit pas être employée en chromatographie*. On vérifie facilement, *sur différentes qualités d'alumine*, que l'acétone donne toujours des produits de condensation. Ce fait expérimental a d'ailleurs été signalé par D. Gullstrom, Burchfield et Judy ([26]) et par J. Panouse ([27]).

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DE LA MENTHONE ET DU NÉOMENTHOL. EXTRACTION DES ALCOOLS A PARTIR DE MILIEUX COMPLEXES

l MENTHONE

La préparation classique de la *l* menthone est celle de E. Beckmann ([16]) ([28]). C'est une oxydation *sulfo*chromique ayant pour but de transformer le *l* menthol en cétone correspondante *sans isomériser cette dernière en isomenthone*.

Or si l'on essaye d'utiliser ce procédé, on s'aperçoit que les conditions expérimentales favorables sont assez strictes. A la moindre faute opératoire, le produit obtenu renferme un peu de menthol inattaqué ou, plus fréquemment, de l'isomenthone. Nous nous

([26]) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1946, 18, 613-616.
([27]) *Bull. Soc. chim. France*, 1949, M, 595-598.
([28]) *Ann. Chem. Justus Liebigs*, 1888, 250, 322-375.

sommes donc adressés au mélange *acéto*chromique, bien qu'il possède, si l'on en croit Beckmann, un pouvoir isomérisant.

Voici le mode opératoire utilisé :

2/3 de molécule d'anhydride chromique sont dissous dans 650 cm³ d'acide acétique à 90 o/o distillé sur MnO_4K. On refroidit au bain de glace et on ajoute sous agitation mécanique et par petites fractions, 1/3 de molécule de *l* menthol.

La température ne doit pas dépasser 25° et l'opération dure environ 3/4 d'heure. Après 15 minutes de repos, on dilue par 5 litres d'eau et on ajoute 0,75 mol. de carbonate de soude. On extrait trois fois par des portions de 350 cm³ d'éther de pétrole. Les couches organiques sont réunies, lavées une fois à l'eau, une fois au carbonate de soude dilué et encore deux fois à l'eau. On sèche sur chlorure de calcium et on distille :

$E_{10\ mm.} = 86°\text{-}88°$; Rendement = 83 o/o ; $(\alpha)_{578}$ liq. $= -26°27$.

d NÉOMENTHOL

La préparation classique du *d* néomenthol est la suivante ([29]) : on hydrogène la *l* menthone au platine Vavon ce qui donne un produit riche en néomenthol. Le succinate acide brut est recristallisé trois fois puis saponifié.

Après plusieurs essais de purification chromatographique, nous avons mis au point la méthode décrite ci-après. Tous les pouvoirs rotatoires sont pris, au tube de 10 cm., dans l'alcool ($c = 0{,}05$).

120 g. d'alumine ; colonne de : 24 × 285 mm.
3 g. de mélange néomenthol-menthol : $E_{10\ mm.} = 92°\text{-}94°$; $[\alpha]_{578} = +13°0$.
300 cm³ de benzène.

On a les fractions suivantes :

Solvant	Volume cm³	Masse g.	$[\alpha]_{578}$
Fixation . . .	300	rien ne sort	
Benzène . . .	200	0,95	+ 20°
» . . .	200	0,6	+ 24°
» . . .	1 400	0,75	+ 20°7

Les pouvoirs rotatoires trouvés encadrent la valeur $[\alpha]_{578} = +21°6$ que nous attribuons au néomenthol. Le rendement (2,3 g.) et le degré de pureté des produits obtenus semblent très satisfaisants.

([29]) G. Vavon et Coudsrc, *Comptes rendus*, 1924, 179, 405-408.

EXTRACTION DES ALCOOLS A PARTIR DE MILIEUX COMPLEXES

Désirant isoler certains alcools à partir de mélanges plus ou moins complexes, nous avons essayé de mettre au point une méthode permettant d'extraire *quantitativement* les alcools dans *des conditions expérimentales assez douces.* Le chlorure de *p*-amino benzoyle, chlorhydrate $Cl-CO-C_6H_4-NH_2$, HCl préparé selon R. Graf et Langer ([30]) s'est révélé assez peu réactif vis-à-vis des alcools. Par contre le monochlorure de l'acide malonique :

$$Cl-CO-CH_2-CO_2H \quad : \quad C_3H_3O_3Cl$$

préparé selon la méthode de H. Staudinger et Ott ([31]), nous a donné des résultats très encourageants. Ces auteurs ne semblent pas avoir pensé à l'emploi possible de ce chlorure d'acide en analyse immédiate.

Préparation du monochlorure de malonyle. — N'ayant pas besoin d'un produit très pur, nous avons modifié légèrement la méthode de préparation.

50 g. d'acide malonique U. S. ; $F^{cor} = 134°\text{-}135°$ (décomposition).
60 g. de chlorure de thionyle.
150 g. d'éther anhydre.

Après 6 heures d'ébullition à reflux, on évapore les solvants sous vide. Puis on introduit 100 cm^3 de chloroforme sec, on chauffe *légèrement* et on enlève par filtration les impuretés non dissoutes. Après addition de 200 cm^3 de ligroïne ($E = 60°\text{-}80°$), la solution est refroidie au mélange glace-sel. Le précipité est essoré *très rapidement* sur verre fritté. Le produit obtenu, porté aussitôt au dessiccateur, pèse 39,5 g. ($R = 67$ o/o) (*). Une recristallisation effectuée selon le même processus avec 80 cm^3 de chloroforme et 160 cm^3 de ligroïne donne 29,7 g. de substance encore hétérogène. Elle contient en effet :

([30]) *J. prakt. Chem.*, 1937, **148**, 161-169.
([31]) *Ber. deut. chem. Ges.*, 1908, **41**, 2208-2217.
(*) Les rendements, assez variables d'une expérience à l'autre, sont souvent inférieurs à la valeur donnée ici.

1) du monochlorure de malonyle sous forme de cristaux jaunes souvent séparables à la pince ;

2) une poudre verte légère et peu abondante.

Procédé d'extraction des alcools. — Le chlorure d'acide assez peu stable doit être employé rapidement. Tous les pouvoirs rotatoires sont pris au tube de 20 cm., dans l'alcool ($c = 0{,}05$). On mélange les corps suivants :

0,04 mol. : 4,90 g. de monochlorure de malonyle ;
0,04 × 2/3 mol. : *4,20 g.* de *l* menthol, $[\alpha]_{578} = -51°2$;
4 g. de *l* menthone ;
50 cm³ de benzène.

On abandonne 24 heures à la *température ordinaire*. On agite ensuite quelques minutes avec la solution suivante :

0,2 mol. de carbonate de soude + 200 cm³ d'eau.

On laisse reposer une nuit puis on décante la couche inférieure et on lave une fois le benzène à l'eau. Les solutions sodiques, après acidification par l'acide chlorhydrique, sont extraites à l'éther de pétrole. Cette nouvelle couche organique est transférée dans un Claisen de 1 000 cm³ contenant 600 cm³ d'eau et 40 g. de soude. On entraîne à la vapeur d'eau jusqu'à disparition complète de l'odeur de menthol. Du distillat, on isole facilement :

$$3{,}99\ g. ; \qquad [\alpha]_{578} = -49°3.$$

Ce procédé d'extraction donne également de bons résultats avec du menthol-néomenthol renfermant 90 o/o environ de ce dernier isomère. A partir de 4,2 g. ; $[\alpha]_{578} = +15°0$ on obtient *3,91 g.* ; $[\alpha]_{578} = +14°8$. De même le mélange :

2,20 g. de (*d* néomenthol + un peu de *l* menthol) ; $[\alpha]_{578} = +15°0$;
2,00 g. de *l* menthol ; $[\alpha]_{578} = -51°2$

donne, après passage à l'état de malonate acide, *4,08 g.* de produit ; $[\alpha]_{578} = -17°0$ ($[\alpha]_{578}$ calculé $= -16°5$).

Exemple d'utilisation de ce procédé d'extraction. — Nous avons hydrogéné la *l* menthone par les magnésiens du chlorure et du bromure d'isopropyle. On extrait par le monochlorure de malonyle les alcools formés, ces alcools étant ensuite oxydés par le mélange acétochromique. On ne retombe pas sur la *l* menthone mais sur un mélange renfermant de la menthone gauche et un peu d'isomenthone droite.

CHAPITRE V

CHROMATOGRAPHIE ET TAUTOMÉRIE DES URÉTHANES

Nous avons peu à peu jugé nécessaire de porter nos investigations sur trois couples d'uréthanes. Les pouvoirs rotatoires, pris au tube de 20 cm., dans le chloroforme ($c = 0{,}05$), nous servent à déterminer la composition des différentes fractions.

PHÉNYL URÉTHANES DU *l* MENTHOL ET DU *d* NÉOMENTHOL

On les prépare par action de l'isocyanate de phényle sur le *l* menthol et le *d* néomenthol. Elles sont connues.

1) *Phényl uréthane du* l *menthol.* $C_{17}H_{25}O_2N$. — $F^{cor} = 112°\text{-}113°$.

$[\alpha]_D = -77°7$; $[\alpha]_{578} = -81°0$; $[\alpha]_{436} = -155°0$.

2) *Phényl uréthane du* d *néomenthol.* $C_{17}H_{25}O_2N$. — $F^{cor} = 107°$.

$[\alpha]_D = +26°2$; $[\alpha]_{578} = +27°8$; $[\alpha]_{436} = +50°4$.

Chromatographie.

400 g. d'alumine; colonne de $36{,}5 \times 400$ mm.
5 g. de chaque phényl uréthane dans 1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont indiqués tableau XVI.

Les phényl uréthanes du menthol et du néomenthol sont fortement adsorbées. On a une *bonne séparation chromatographique mais l'ordre d'adsorption contredit la règle proposée.* Nous avons voulu nous rendre compte de l'effet du noyau benzénique et de l'hydrogène mobile portés par l'azote. Nous avons donc préparé et chromatographié les éthyl uréthanes et les phényl méthyl uréthanes du menthol et du néomenthol.

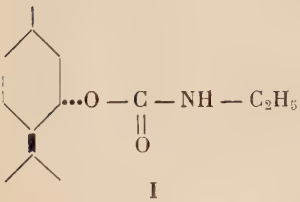
Tableau XVI

Phényl uréthanes du menthol et du néomenthol.

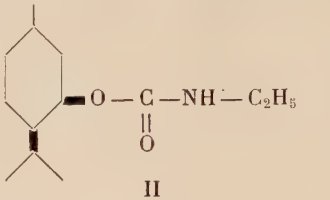
Fraction	Solvant	V cm³	*m* g.	$[\alpha]_{578}$	o/o P. U. M.	$m.[\alpha]_{578}$
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5	— 81°0		— 263
			5	+ 27°8		
1	CCl_4 Benzène	1 300	1,85	— 75°4	95	— 139,5
2	Benzène	200	0,75	— 62°0	83	— 46,5
3	»	300	0,65	— 49°2	71	— 32
4	»	500	0,65	— 32°6	56	— 21
5	»	1 800	1,25	— 18°8	43	— 23,5
6	Benzène éther	200	1,65	— 5°4	31	— 9
7	Éther	300	1,7	+ 4°8	21	+ 8
8	»	1 500	0,75	+ 7°4	19	+ 5,5
9	Éther Acétate d'éthyle	300	0,2	+ 12°	15	+ 2,5
			9,45			— 255,5

ÉTHYL URÉTHANES DU *l* MENTHOL (I) ET DU *d* NÉOMENTHOL (II)

Ces composés semblent inconnus dans la littérature :



I



II

$C_{13}H_{25}O_2N$

Préparation des uréthanes. — Le procédé décrit dans *Inorganic Syntheses* ([32]) est utilisé pour obtenir le cyanate de potassium.

On traite ensuite ce composé par du sulfate d'éthyle selon la méthode de K. Slotta et Lorenz ([33]). On a ainsi l'isocyanate d'éthyle.

On mélange les produits suivants :

1/6 mol. de *d* néomenthol ;
1/4 mol. d'isocyanate d'éthyle ;
100 cm³ d'éther de pétrole.

On laisse 7 jours au thermostat à 32°. Puis on laisse évaporer le solvant et l'isocyanate d'éthyle en excès. On recristallise dans la ligroïne avec refroidissement à — 60°. On obtient, avec un rendement de 72 o/o, un produit :

$$F = 96°\text{-}96°5 ; \qquad [\alpha]_{578} = +26°2 ; \qquad [\alpha]_{436} = +46°6.$$

Anal. : Tr. o/o : C, 68,65 ; H, 11,11 ; N, 6,16. — Calc. : C, 68,66 ; H, 11,09 ; N, 6,17.

On prépare de la même façon l'éthyl uréthane du *l* menthol :

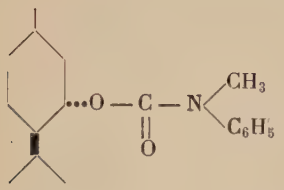
$$F = 64°\text{-}64°5 ; \qquad [\alpha]_{578} = -76°2 ; \qquad [\alpha]_{436} = -143°8.$$

Anal. : Tr. o/o : C, 68,56 ; H, 10,76 ; N, 6,36. — Calc. : C, 68,66 ; H, 11,09 ; N, 6,17.

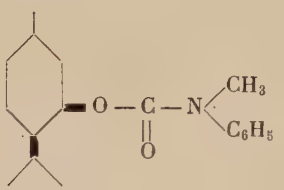
Chromatographie. — La chromatographie des éthyl uréthanes *ressemble étrangement* à celle des phényl uréthanes. Nous ne donnerons donc pas les résultats obtenus.

([32]) Mc Graw Hill Book, New-York et Londres.
([33]) *Ber. deut. chem. Ges.*, 1925, 58, 1320-1323.

PHÉNYL MÉTHYL URÉTHANES DU *l* MENTHOL (I) ET DU *d* NÉOMENTHOL (II)



I



II

Ces composés semblent inconnus.

Préparation des deux uréthanes. — On sait que les uréthanes possédant un azote primaire ou secondaire ont un hydrogène mobile dans les « Zéréwitinoff » effectués à la température ordinaire. Est également classique la fixation directe du sodium sur les uréthanes de faible masse moléculaire, par exemple, sur « l'uréthane » elle-même : $H_2N-CO_2C_2H_5$. Cependant la sodation de composés plus compliqués ne semble pas avoir été réalisée.

Nous sommes partis des phényl uréthanes du menthol et du néomenthol et les avons traitées par un agent de sodation très actif : le tertiobutylate de sodium.

$$C_6H_5-NH-CO_2R+(CH_3)_3C-ONa \rightarrow C_6H_5-N(Na)-CO_2R+(CH_3)_3C-OH$$

La littérature indiquant que l'iodure de méthyle réagit difficilement sur l'uréthane ordinaire sodée ([34]), nous avons adopté un alcoylant beaucoup plus puissant, le sulfate de méthyle. La chromatographie, ici encore, est très précieuse pour éliminer le sulfate de méthyle en excès : si, sur 200 g. d'alumine, on fixe 5 g. de sulfate de méthyle dissous dans 500 cm³ d'éther et si on fait passer un grand volume de ce même solvant (2 500 cm³), *on constate qu'aucun produit ne sort de la colonne.* Les uréthanes s'éluant à l'éther, le problème est facile à résoudre puisqu'il suffit *de filtrer la solution à travers une quantité suffisante d'adsorbant.*

Nous avons préparé la phényl méthyl uréthane du néomenthol selon *deux* modes opératoires légèrement différents, les *deux* échantillons ainsi obtenus étant appelés dorénavant phényl méthyl uréthane du néomenthol *(1re ou 2e opération).* Nous allons décrire la première opération mais nous indiquerons *entre crochets* les quantités

---

([34]) F. Kraft, *Ber. deut. chem. Ges.*, 1890, 23, 2785-2787.

employées dans la deuxième opération, celle-ci se distinguant par des excès plus importants de réactifs.

1° *Phényl méthyl uréthane du néomenthol (1re opération).* — On met dans un ballon les produits suivants :

0,15 mol. [0,2 mol.] d'alcool tertiobutylique ;
0,3 at. [0,4 at.] de sodium coupé en petits morceaux ;
150 cm³ [200 cm³] de benzène.

Après 40 heures d'ébullition à reflux, *presque* tout l'alcoolate s'est solubilisé. Un dosage effectué sur une prise de 2 cm³ indique que l'on a 0,1 at. [0,14 at.] de sodium dissous. On introduit alors, à chaud, 0,1 mol. [0,07 mol.] de phényl uréthane du *d* néomenthol. On agite pour dissoudre puis on transvase le liquide mais *non le sodium* dans un ballon de 500 cm³. On rince avec 150 cm³ de benzène. On distille, lentement et avec une très bonne colonne Krismer, 100 cm³ environ de liquide : le thermomètre indique, à la fin de l'opération, 79°5. A ce moment, on ajoute, à chaud et avec précautions, 0,2 mol. [0,3 mol.] de sulfate de méthyle fraîchement distillé. On fait bouillir à reflux 5 minutes, on laisse reposer une nuit puis on décompose par addition d'eau. Après lavage et séchage, on fait passer la couche benzénique à travers 400 g. [800 g.] d'alumine placée dans un tube chromatographique de 36,5 mm. de diamètre. On élue avec 800 cm³ [1 200 cm³] d'éther.

On obtient à la distillation :

23,6 g. ; $E^{cor}_{0,3\ mm.} = 136°\text{-}140°$; R = 82 o/o ; o/o H mobile en molécules : 4 ; $n^{21,5}_{\alpha} = 1,5088$.

Anal. : Tr. o/o : C, 74,63 ; H, 9,45 ; N, 5,05. — Calc. : C, 74,70 ; H, 9,40 ; N, 4,83.

$$[\alpha]_{578} = +\,60°6 ; \qquad [\alpha]_{436} = +\,50°2.$$

Le produit ci-dessus et l'échantillon provenant de la deuxième opération n'ont jamais cristallisé. Nous avons cependant utilisé plusieurs solvants et des températures de refroidissement allant de 0° à — 50°.

2° *Phényl méthyl uréthane du néomenthol (2e opération) :*

17,8 g. ; $E^{cor}_{0,3\ mm.} = 133°\text{-}137°$; R = 88 o/o ; o/o d'H mobile en molécules : négligeable ; $n^{21,5}_{D} = 1,5089$; $d^{25}_{25} = 1,012$; R. M. mesurée : 85,2 ; calculée : 85,0.

Anal. : Tr. o/o : C, 75,00 ; H, 9,58 ; N, 4,89. — Calc. : C, 74,70 ; H, 9,40 ; N, 4,83.

$[\alpha]_{578} = +\,60°4$; $[\alpha]_{436} = +\,50°0$.

3° *Phényl méthyl uréthane du menthol* (Préparation analogue) :

$E_{0,2mm.} = 138°\text{-}142°$; R = 74 o/o ; o/o H mobile en molécules : négligeable ; $n_D^{21,5} = 1,5107$.

Anal. : Tr. o/o : C, 74,79 ; H, 9,44 ; N, 4,95. — Calc. : C, 74,70 ; H, 9,40 ; N, 4,83.

$$[\alpha]_{578} = -59°2 ; \qquad [\alpha]_{436} = -110°2.$$

Ce liquide, au cours d'un transvasement, a commencé à cristalliser et s'est pris en masse assez rapidement. Le produit brut ainsi obtenu fond à 43°-43°5. Par recristallisation dans la ligroïne en refroidissant à — 20° (R = 87 o/o) le point de fusion ne change pas. *Nous avons pu conserver certains échantillons pendant plusieurs mois à l'état de surfusion.*

Chromatographie.

400 g. d'alumine. Colonne de 36,5 × 405 mm. ; 5 g. de chaque uréthane dans 1 000 cm³ d'éther de pétrole.

Les résultats obtenus sont indiqués tableau XVII.

Les deux phényl méthyl uréthanes, moins adsorbées que les autres uréthanes étudiées précédemment, donnent cependant une séparation chromatographique analogue.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET TAUTOMÉRIE DES URÉTHANES

Nous venons de voir que les uréthanes étudiées contredisent la règle rattachant l'affinité d'adsorption à la notion d'empêchement stérique. Cherchant une explication valable, nous avons effectué sur les phényl et éthyl uréthanes des mesures polarimétriques. On trouve pour ces composés, notamment pour les dérivés du néomenthol, des pouvoirs rotatoires nettement influençables par la nature du solvant employé (tableau XVIII).

L'examen des propriétés de la phényl méthyl uréthane du *d* néomenthol (1re opération) nous a incité à approfondir cette étude. Ainsi avec le chloroforme ($c = 0,05$) on trouve pour ce composé les pouvoirs rotatoires suivants :

$[\alpha]_{\text{bande rouge du Hg}} = +5°9$; $[\alpha]_{578} = +6°6$; $[\alpha]_{546} = +6°6$; $[\alpha]_{436} = +5°2$; $[\alpha]_{405} = +2°3$.

La courbe donnant le pouvoir rotatoire en fonction de la longueur d'onde est *absolument anormale* puisqu'elle présente un maximum très aplati.

TABLEAU XVII

Phényl méthyl uréthanes du menthol et du néomenthol.

Fraction	Solvant	V cm³	m g.	$[\alpha]_{578}$	o/o P.M.U.M.	$m.[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{436}$
Fixation	Éther de pétrole	1 000	5	— 59°2		— 263	— 110°2
			5	+ 6°6			+ 5°2
1	Éther de pétrole CCl_4	200	1,25	— 58°6	99	— 73	— 109°4
2	CCl_4	300	1,3	— 55°0	94	— 71,5	— 104°0
3	»	1 200	1,6	— 31°2	57	— 50	— 61°8
4	CCl_4 Benzène	200	0,85	— 21°4	43	— 18	— 43°8
5	Benzène	200	0,8	— 18°3	38	— 14,5	— 38°5
6	»	400	1,0	— 14°8	33	— 15	— 32°4
7	»	1 600	1,45	— 7°8	22	— 11,5	— 19°8
8	Benzène éther	200	0,9	+ 1°8	7	+ 1,5	— 3°4
9	Éther	100	0,15	+ 2°0	7	+ 0,5	— 2°0
Total.			9,3			— 251,5	

Tableau XVIII

Pouvoirs rotatoires des uréthanes ($c = 0{,}05$).

		$CH_3-CO-CH_3$	CH_3-CH_2OH		$CHCl_3$		$CCl_2=CHCl$	CCl_4
Phényl uréthane du *d* néomenthol	$[\alpha]_{578}$	+ 22°8	+ 25°8	+ 37°6	+ 27°8	*	+ 28°0	+ 26 8
	$[\alpha]_{436}$	+ 41°6	+ 46°6	+ 70°8	+ 50°4	*	+ 50°6	+ 49°2
Éthyl uréthane du *d* néomenthol	$[\alpha]_{578}$	+ 23°2	+ 27'2	+ 40°0	+ 26°2	+ 25°4	+ 30°8	+ 32°2
	$[\alpha]_{436}$	+ 41°0	+ 48°8	+ 74°6	+ 46°6	+ 45°8	+ 56°4	+ 57°6
Phényl uréthane du *l* menthol	$[\alpha]_{578}$	— 76°4	— 77°6	— 91°6	— 81°0	*	— 70°8	— 76°4
	$[\alpha]_{436}$	— 146°6	— 147°2	— 180°0	— 155°0	*	— 136°8	— 146°0
Éthyl uréthane du *l* menthol	$[\alpha]_{578}$	— 71°6	— 74°8	— 77°6	— 76°2	— 70°2	— 64°6	— 68°4
	$[\alpha]_{436}$	— 135°2	— 140°2	— 146°6	— 143°8	— 132°0	— 120°4	— 128°8
Phényl méthyl uréthane du *l* menthol	$[\alpha]_{578}$	— 50°2	— 49°2	— 57°0	— 59°2	— 49°0	— 49°8	— 46°4
	$[\alpha]_{436}$	— 92°2	— 89°2	— 106°4	— 110°2	— 89°6	— 90°8	— 84°8

* Très peu soluble.

Nous avons d'abord incriminé la pureté de notre produit. Nous avons donc refait la préparation de la phényl méthyl uréthane du néomenthol dans des conditions plus avantageuses (2e opération) et nous avons comparé les propriétés physiques des deux échantillons : on trouve des indices de réfraction égaux et des pouvoirs rotatoires pratiquement identiques (tableau XIX). On doit donc conclure que

TABLEAU XIX

Phényl méthyl uréthane du néomenthol.
1re et 2e opération.

	$[\alpha]_{rouge}$	$[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{546}$	$[\alpha]_{436}$	$[\alpha]_{405}$
1re opération : Chloroforme. . . . $c = 0{,}05$	+ 5°9	+ 6°6	+ 6°6	+ 5°2	+ 2°3
2e opération : Chloroforme. . . . $c = 0{,}05$	+ 6°2	+ 6°4	+ 6°7	+ 5°0	+ 2°0
1re opération : (α) Liquide . . . . $l = \frac{1}{2}$	+ 4°55	+ 4°98	+ 5°35	+ 5°87	+ 5°20
2e opération : (α) Liquide . . . . $l = \frac{1}{2}$	+ 4°60	+ 5°03	+ 5°44	+ 6°06	+ 5°40

les *deux échantillons étudiés ont une pureté satisfaisante.* Comme dernier argument, faisons remarquer que la même méthode de préparation donne pour la phényl méthyl uréthane du menthol un solide dont la recristallisation n'élève pas le point de fusion.

Nous avons mesuré dans divers solvants et pour diverses longueurs d'onde le pouvoir rotatoire de la phényl méthyl uréthane du néomenthol (2e opération). Nous indiquons tableau XX les résultats trouvés. Ces pouvoirs rotatoires sont *très sensibles à la nature du solvant.* Ainsi pour la raie 436 du mercure, ils s'étalent entre — 0°25 et + 31°3.

Les diagrammes de Darmois semblent fournir une explication simple de ces faits expérimentaux : on porte sur un graphique les pouvoirs rotatoires de la phényl méthyl uréthane du néomenthol mesurés pour *deux longueurs d'onde.* Si on réunit chaque couple de points par une droite, on constate que *ces droites sont concourantes.*

TABLEAU XX

Phényl méthyl uréthane du néomenthol.
2e opération.

	$[\alpha]_{rouge}$	$[\alpha]_{578}$	$[\alpha]_{546}$	$[\alpha]_{436}$	$[\alpha]_{405}$
Acétone . . . . . $c=0,1$	+ 5°0	+ 5°3	+ 5°3	+ 2°5	— 0°45
Acide acétique . . . $c=0,1$	+ 9°2	+ 10°1	+ 10°7	+ 12°1	+ 10°9
Alcool. . . . . $c=0,1$	+ 7°1	+ 7°7	+ 8°2	+ 7°6	+ 5°6
Benzène . . . . . $c=0,1$	+ 16°9	+ 19°0	+ 21°2	+ 31°3	+ 34°6
Chlorobenzène . . . $c=0,1$	+ 16°9	+ 18°8	+ 21°0	+ 31°3	+ 34°0
Chloroforme. . . . $c=0,1$	+ 6°15	+ 6°5	+ 6°9	+ 5°4	+ 2°9
Cyclohexane. . . . $c=0,1$	+ 4°2	+ 4°3	+ 4°2	— 0°25	— 4°4
(Liquide).	+ 9°09	+ 9°94	+ 10°7	+ 12°0	+ 10°7
Perchloréthylène . . $c=0,1$	+ 9°4	+ 9°9	+ 11°1	+ 12°6	+ 10°7
Pyridine . . . . . $c=0,1$	+ 15°3	+ 17°6	+ 19°4	+ 27°6	+ 29°9

Il semble donc que la *phényl méthyl uréthane du néomenthol puisse exister à l'état de deux formes tautomères en équilibre (formes desmotropes). On déplace cet équilibre en modifiant, par exemple, la concentration du composé ou la nature du solvant. Nous ne pensons pas cependant qu'il y ait des phénomènes de solvatation proprement dits.*

Si on trace les diagrammes de Darmois pour les autres uréthanes, on trouve également des faisceaux de droites concourantes mais les phénomènes sont beaucoup moins nets.

Les uréthanes du menthol ont toujours des faisceaux moins ouverts que ceux de leurs isomères néomenthyliques. Pour ces cinq uréthanes nous pourrons tout juste prétendre qu'il existe un commencement de tautomérie.

La structure des uréthanes paraissant complexe, nous renoncerons, temporairement du moins, à établir un parallélisme entre leur aspect stéréochimique et leur comportement dans l'adsorption chromatographique.

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans ce travail tendent à prouver la nette influence de l'empêchement stérique sur le comportement chromatographique des molécules. Quelques corps sont trop faiblement adsorbés pour donner des séparations notables mais l'ensemble des couples étudiés vérifie la règle énoncée plus haut. Celle-ci est contredite seulement par les uréthanes, composés dont la structure nous semble devoir être approfondie ultérieurement.

Nous avons chromatographié les alcools sur plusieurs adsorbants mais, pour l'étude de toutes les autres fonctions, nous avons utilisé l'alumine.

Les alcools, les éther-oxydes et les oximes paraissent stables et leurs isomères se séparent généralement les uns des autres. Les cétones, notamment les dialkyl et les alkyl phényl cétones, sont difficiles à étudier car elles donnent sur alumine des réactions auxiliaires, probablement des réactions de condensation. Les impuretés ainsi produites gênent la détermination de la composition des fractions et peuvent modifier l'allure générale des séparations. Les acétates sont peut adsorbés et se séparent mal, mais les formiates conduiraient peut-être à des chromatographies plus favorables s'ils n'étaient pas notablement hydrolysés sur l'adsorbant. Quant aux esters $R - CO_2 - C_2H_5$, ils donnent des résultats encourageants qui permettent d'entrevoir la possibilité de déterminer la structure cis ou trans d'acides cyclaniques.

Toutes les uréthanes, que ce soit les phényl uréthanes, les éthyl uréthanes ou les phényl méthyl uréthanes, contredisent la règle proposée. Nous ne pouvons actuellement expliquer ce comportement, néanmoins nous avons trouvé pour ces uréthanes des pouvoirs rotatoires présentant des effets de solvant considérables, sans phénomènes de solvatation proprement dits. Il existerait, surtout chez la phényl méthyl uréthane du *d* néomenthol, deux formes tautomères en équilibre (formes desmotropes), cet équilibre étant sensible à l'action des solvants.

Pour obtenir les divers composés destinés à la chromatographie, nous avons dû mettre au point certaines préparations dont voici les plus importantes : oxydation acétochromique du *l* menthol en *l* menthone, purification chromatographique du *d* néomenthol à partir de

mélanges riches en cet isomère, sodation et méthylation des uréthanes.

Enfin nous avons trouvé une méthode quantitative d'extraction des alcools à partir de mélanges complexes, méthode qui nous a permis de montrer que la *l* menthone, hydrogénée par les magnésiens, subit une isomérisation partielle en isomenthone.

(Travail effectué dans les laboratoires de l'Ecole Normale Supérieure sous la direction de M. le Professeur Vavon*).*

RECHERCHES SUR QUELQUES DÉRIVÉS DES Δ_2 DIHYDROPYRANNES ; PASSAGE AUX ALCOOLS γ-ÉTHYLÉNIQUES ET ACÉTYLÉNIQUES (*)

Par J.-C. MONTAIGNE
Licencié ès sciences,
Ingénieur-Chimiste I. C. L.

INTRODUCTION

Dans un travail récent (1) (2) sur les alcools primaires γ-éthyléniques, O. Riobé fait le point des résultats obtenus dans ce domaine, et publie une méthode générale de préparation de ces alcools, dont le premier terme, le pentène-4 ol-1, avait été étudié par R. Paul (3). Parmi les procédés d'obtention du pentène-4 ol-1, R. Paul et H. Normant proposèrent en 1943 (4) l'action de l'alliage sodium-potassium sur le chlorure de tétrahydrofurfuryle, ce qui permettait d'isoler l'alcool γ-éthylénique correspondant avec un rendement de 93 o/o. L'extension de ce travail aux homologues supérieurs ne put être réalisée dans de bonnes conditions car les esters halohydriques des alcoyl tétrahydrofuryl carbinols sont difficiles à préparer.

L'idée de O. Riobé fut alors de soumettre à l'action du sodium les composés tétrahydropyranniques β-halogénés, ce qui lui permit, non seulement d'obtenir les alcools cherchés, mais aussi, de mettre au point une méthode générale de préparation des alcools primaires γ-éthyléniques, étendant ainsi les travaux de H. Normant sur les alcools primaires β-éthyléniques (5).

(*) Thèse présentée le 23 décembre 1952 à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille pour obtenir le grade d'Ingénieur-Docteur.

(1) O. Riobé, *Thèse Paris*, 1948.

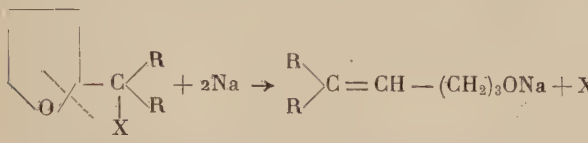
(2) O. Riobé, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1950, 231, 1312.

(3) R. Paul, *Ann. de Chim.*, 1932 [10], 18, 330.

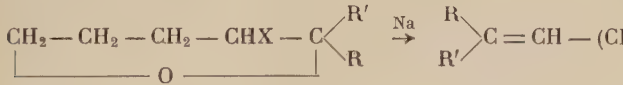
(4) R. Paul et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 484 ; *Org. synt.*, 1945, 25, 84.

(5) H. Normant, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1948, 226, 733.

A la suite de ces travaux, nous nous sommes proposé d'entreprendre l'étude des alcools primaires γ-éthyléniques à chaîne ramifiée. Les dialcoyl tétrahydrofuryl carbinols étant connus depuis les travaux de Dounce, Wardlow et Connor ([6]), nous avons également tenté d'obtenir les halogénures correspondants dans le but de les faire réagir sur le sodium suivant le schéma :



Nous avons dû abandonner rapidement cette voie, car les rendements de l'halogénation étaient, comme dans le cas des alcools secondaires, réellement insuffisants. L'application de la méthode générale de préparation aux dialcoyl-2-2 halogéno-3 tétrahydropyrannes devait nous permettre d'obtenir les alcools γ-éthyléniques ramifiés avec de bons rendements :



Les composés tétrahydropyranniques β-halogénés furent obtenus par condensation, avec les organo-magnésiens, des dérivés dichlorés des alcoyl-2 Δ_2 dihydropyrannes dont quelques termes sont connus depuis les travaux de W. H. Perkin, Jun. ([7]) et de Lipp ([8]). En possession de ces α-alcoyl Δ_2 dihydropyrannes, nous avons entrepris d'étudier, en plus de l'action des organo-magnésiens sur leurs dérivés dichlorés, l'hydrolyse et l'alcoolyse de ces derniers, et l'addition d'alcools aliphatiques sur la double liaison de ces époxydes vinyliques.

Ce travail peut être divisé en quatre parties :

I. — Obtention des méthyl-2 et phényl-2 Δ_2 dihydropyrannes, et de leurs dérivés dichlorés.

II. — Préparation et étude des dialcoyl-2-2 (ou alcoyl-2 aryl-2) chloro-3 tétrahydropyrannes.

A. — Passage aux alcools primaires γ-éthyléniques.

B. — Passage aux dialcoyl-2-2 Δ_3 dihydropyrannes.

III. — Alcoolyse et hydrolyse des alcoyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyrannes ; passage aux alcools γ-acétyléniques.

IV. — Addition des alcools aliphatiques aux alcoyl-2 Δ_2 dihydropyrannes.

([6]) Dounce, Wardlow et Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2556.

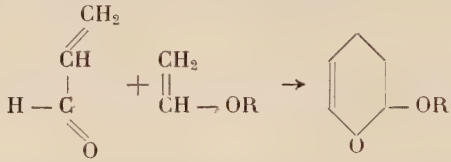
([7]) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1887, **51**, 702.

([8]) Lipp, *Lieb. Ann.*, 1896, **187**, 289 ; *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **18**, 3279.

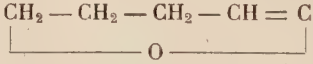
CHAPITRE PREMIER

OBTENTION DES MÉTHYL-2 ET DES PHÉNYL-2 Δ_2 DIHYDROPYRANNES ET DE LEURS DÉRIVÉS DICHLORÉS

La plupart des composés Δ_2 dihydropyranniques actuellement connus sont formés par cyclisation d'alcools et d'acides ô-cétoniques, de cétones δ-halogénées, par déshydratation d'alcools tétrahydrofurfuryliques... Une nouvelle méthode de synthèse qui tend à prendre une grande extension utilise la condensation d'aldéhydes ou de cétones α-éthyléniques avec des éthers vinyliques ou même des carbures oléfiniques, par exemple ([9]) :



Il n'existe cependant aucune méthode générale de préparation des alcoyl-2 Δ_2 dihydropyrannes :



On pourrait penser, *a priori*, à enlever l'hydracide aux alcoyl-2 halogéno-3 tétrahydropyrannes dont la préparation ne présente aucune difficulté. En fait, on obtient ainsi un mélange des Δ_2 et des Δ_3 dihydropyrannes pratiquement inséparables ([10]).

Toutefois deux d'entre eux sont maintenant bien connus, et assez facilement accessibles : ce sont les termes dans lesquels $R = CH_3$ et $R = C_6H_5$. La synthèse de ces deux composés fut réalisée pour la première fois par W. H. Perkin ([7]). Celui-ci les prépara par décarboxylation de l'acide méthyl (ou phényl)-2 Δ_2 dihydropyranne carboxylique-3 provenant de la cyclisation d'un ester β-cétonique halogéné de formule : $R - CO - CH(COOC_2H_5) - (CH_2)_3X$.

([9]) Smith, Norton et Ballard, *J. Am. Chem. Soc.*, nov. 1951, 5267.
R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 7-8, 809 (Les auteurs donnent plusieurs références).

([10]) O. Riobé, *Thèse Paris*, 1948 et *Ann. de Chim.*, 1949, 4, 594.

Le composé méthylé fut également obtenu par W. Perkin dans la déshydratation, par distillation lente, de l'hexanol-1 one-5 ; R. Paul démontra qu'il était le produit essentiel de la déshydratation catalytique du méthyl tétrahydrofuryl carbinol ([11]) ; enfin O. Riobé constata sa formation dans la déchlorhydratation du méthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne, cette opération lui fournissant un mélange des isomères Δ_2 et Δ_3 ([10]).

Le phényl-2 Δ_2 dihydropyranne devait être préparé à nouveau récemment par H. Normant ([12]), qui réalise sa synthèse par cyclisation d'une cétone δ-halogénée du type $R - CO - (CH_2)_4X$ obtenue à partir de $Cl - (CH_2)_4 - Br$, lui-même dérivant du tétrahydrofuranne.

L'examen des facilités offertes par les différentes méthodes que nous venons d'énoncer nous a amené à choisir pour la préparation du composé méthylé : la méthode de W. H. Perkin (décarboxylation de l'acide méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne carboxylique-3), pour celle du composé phénylé : la méthode de H. Normant (cyclisation du phényl-1 chloro-5 pentane one-1).

§ 1. — Obtention du méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne.

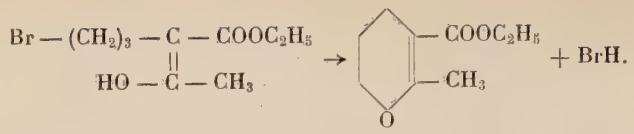
La condensation d'un dihalogénure de triméthylène avec le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle fut décrite dès 1883 ([13]). Jusqu'à la parution des travaux de W. H. Perkin, en 1887, les produits obtenus dans cette réaction furent considérés comme des dérivés tétraméthyléniques. Cet auteur prouva que, bien au contraire, cette condensation menait à un composé époxydique par le jeu de deux phases très distinctes :

I. — Une molécule de $Br - (CH_2)_3 - Br$ réagit sur une molécule d'acétylacétate d'éthyle sodé en donnant l'ω-bromopropyl acétylacétate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} CH_3-CO-CHNa \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad COOC_2H_5 \end{array} + Br-(CH_2)_3-Br \rightarrow \begin{array}{l} CH_3-CO \\ \qquad\quad \diagdown \\ \qquad\quad CH-(CH_2)_3Br \\ \qquad\quad \diagup \\ C_2H_5OCO \end{array} + BrNa.$$

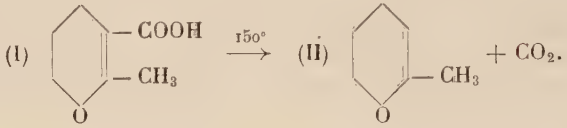
II. — Ce produit intermédiaire, considéré sous sa forme labile (ou énolique), perd une molécule d'acide bromhydrique suivant le schéma :

([11]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 919.
([12]) H. Normant, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1950, 231, 909.
([13]) *Ber. Deutsch. chem. Ges.*, 16, 1797.



La présence d'un excès d'acétylacétate d'éthyle favorise la cyclisation en neutralisant l'acide bromhydrique formé.

L'ester obtenu est facilement saponifiable, et l'on peut ainsi passer aisément par les méthodes classiques à l'acide lui-même (I) car un simple chauffage à 150° permet sa décarboxylation en méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne (II) :



Cette méthode donne de bons rendements et présente un intérêt évident si l'on considère que les matières premières mises en œuvre sont, à l'heure actuelle, pratiquement commerciales.

Partie expérimentale

Ester éthylique de l'acide méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne carboxylique-3 ($C_9H_{14}O_3$).

Cet ester a été préparé selon la technique décrite par W. H. Perkin ([7]) par condensation du dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle avec le chloro-1 bromo-3 propane.

Le rendement en ester, compté à partir du chlorobromure de triméthylène est de 78 p. 100. En recyclant, dans les opérations ultérieures, les produits de la réaction et l'alcool éthylique récupérés, la proportion globale de dihalogénure transformé en ester peut atteindre 91 p. 100.

Si ces rendements sont sensiblement supérieurs à ceux obtenus par Perkin (58 p. 100), et par V. Gol'mov (65 p. 100) ([14]), ce n'est pas tant en raison du remplacement du dibromure de triméthylène par le chlorobromure, que par une prolongation notable de la durée de chauffage du milieu réactionnel.

([14]) V. P. Gol'mov, *Chem. Abstr.*, 1951, **44**, 2410.

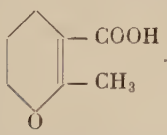
Il a été constaté, en effet, que les pourcentages de chlorobromure inaltéré ou récupéré sous forme d'ω-chloropropyl acétylacétate d'éthyle (1re phase de la transformation) étaient d'autant plus faibles que le maintien à reflux était plus long. En effet, dans le cas présent, la proportion d'ω-chloropropyl acétylacétate d'éthyle non cyclisé est de l'ordre de 3 à 4 p. 100 ; V. Gol'mov retrouvait en fin d'opération 11,5 p. 100 d'ω-bromopropyl acétylacétate d'éthyle (V. Gol'mov : $E_{16} = 144°\text{-}147°$; $n_{20} = 1{,}4706$; $D^{20} = 1{,}2844$ ([14])).

Une étude très détaillée des constantes de l'ester a été faite par Perkin ([7]).

Acide méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne carboxylique-3 ($C_7H_{10}O_3$).

Cet acide est obtenu facilement par saponification de l'ester éthylique précédent et traitement par SO_4H_2 dilué ([7]).

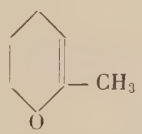
Le rendement en acide dépend essentiellement de la façon dont est conduite l'addition de SO_4H_2. L'acide méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne carboxylique-3 est en effet très facilement hydrolysable à chaud, cette réaction, catalysée par une trace d'acide minéral, provoque l'ouverture du cycle et le passage à l'alcool acétobutylique :



$$+ H_2O \rightarrow CH_3 - CO - (CH_2)_4 - OH + CO_2.$$

Le rendement de la préparation est de 74 p. 100, il peut être porté à 79,8 p. 100 en utilisant un solvant déjà saturé à froid.

Méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne ($C_6H_{10}O$) :



La décarboxylation à 150° de l'acide méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne carboxylique-3 fournit le méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne. Le rendement de cette décomposition est de 92 p. 100 (95 p. 100 avec un acide rigoureusement pur et sec).

Des écarts sensibles existant entre les différentes valeurs des

constantes de ce composé publiées jusqu'ici, nous avons effectué une nouvelle détermination sur un échantillon redistillé sur sodium :

$E_{757\ mm} = 109°$; $n_D^{15} = 1{,}4485$; $D_{15}^{15} = 0{,}909$; R. M. : tr. : 28,91 ; calc. : 28,89.

§ 2. — Obtention du phényl-2 Δ_2 dihydropyranne.

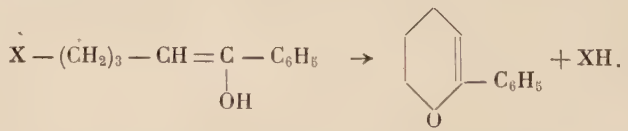
Le phényl-2 Δ_2 dihydropyranne préparé par Perkin, par cyclisation d'un ester β-cétonique halogéné et décarboxylation de l'acide dihydropyrannique en résultant, se trouve facilement accessible depuis les travaux de H. Normant ([12]) sur l'obtention des cétones halogénées. Les valéronitriles ω-halogénés $X(CH_2)_4-CN$ préparés à partir du tétrahydrofuranne ([15]) réagissent sur les organo-magnésiens :

$$X-(CH_2)_4-CN + RMgX' \rightarrow X-(CH_2)_4-\underset{\underset{N-MgX'}{\|}}{C}-R$$

Le taux de la réaction, faible dans le cas des magnésiens aliphatiques, est, par contre, très bon avec les magnésiens aromatiques (75-80 p. 100). Pour parvenir au phényl dihydropyranne, on utilise le bromure de phényl-magnésium ; la destruction du dérivé organomagnésien obtenu donne directement une cétone aromatique δ-halogénée accompagnée d'un peu de phényltétrahydropyridine :

$$X-(CH_2)_4-\underset{\underset{N-MgBr}{\|}}{C}-C_6H_5 + 2H_2O \rightarrow X-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + NH_3 + 1/2(MgBr_2 + Mg(OH)_2).$$

L'enlèvement d'une molécule d'hydracide par HOK alcoolique conduit comme l'indiquent les travaux antérieurs ([7]) ([12]), au phényl-2 Δ_2 dihydropyranne :



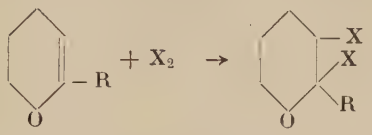
Cette cyclisation s'effectue également avec un très bon rendement. Le rendement en phényl-2 Δ_2 dihydropyranne est de 61 p. 100.

Cette synthèse réalise en outre le passage d'un composé furannique à un composé pyrannique.

([15]) H. Normant et G. Voreux, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1950, 231, 703.

§ 3. — Obtention des alcoyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyrannes.

La réactivité de la double liaison du type oxyde vinylique [16] des alcoyl-2 Δ_2 dihydropyrannes, bien que diminuée par la présence d'un substituant sur l'un des atomes de carbone, reste toutefois bien suffisante pour permettre l'addition d'une molécule d'halogène :

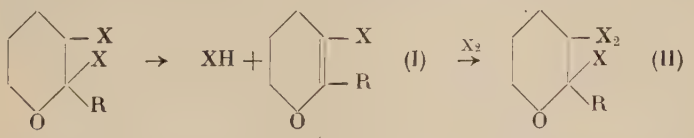


La stabilité des deux atomes d'halogène fixés est notablement différente. R. Paul a montré, en étudiant les dérivés dihalogénés 2-3 du tétrahydropyranne et H. Normant ceux du tétrahydrofuranne [17] que la mobilité de l'atome de brome [18] ou de l'atome de chlore [19] voisin de l'oxygène pontal est très grande. Dans le cas présent, nous avons pu constater que le simple échauffement dû à l'halogénation provoquait déjà un abondant dégagement d'hydracide.

L'étude de certains dérivés polyhalogénés, obtenus dans la suite de ce travail, nous a permis d'établir l'existence des réactions secondaires suivantes :

1° L'atome d'halogène placé en α s'élimine avec l'atome d'hydrogène situé en β, conduisant ainsi à la formation d'un dérivé de substitution I.

2° Une nouvelle molécule d'halogène peut se fixer alors sur la double liaison du composé I en donnant le composé II :



Le taux de la réaction de formation du dérivé de substitution (I), et, par conséquent, la proportion de dérivés polychlorés sont d'autant plus faibles que l'halogénation est faite à plus basse température.

---

[16] R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53-54, 1489.

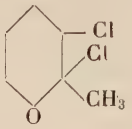
[17] H. Normant *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1948, 226, 185.

[18] R. Paul, *Bull. Soc. Chim* , 1934, 1 1400.

[19] R. Paul, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1944, 218, 1°2 et Conférence sur « le furfural, source de matières premières pour la synthèse organique », *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 3-4, 158.

Partie expérimentale

Méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne ($C_6H_{10}OCl_2$) :



Le mode opératoire est identique à celui qui a permis à O. Riobé ([10]) de préparer le dichloro-2-3 tétrahydropyranne.

Le dérivé halogéné, très instable, peut être conservé pendant quelques heures dans un mélange réfrigérant. Le seul retour à la température ordinaire provoque un abondant dégagement d'hydracide. La moindre tentative de chauffage, même sous vide décompose instantanément le produit.

On utilisera directement par la suite le dichlorure en solution éthérée, dégazée sous vide. Sa température est maintenue vers — 10°, pour éviter le plus possible la formation du dérivé éthylénique par départ du chlore extrêmement mobile placé en α.

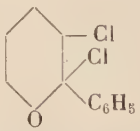
Un essai de distillation portant sur 16,8 g (1/10 M) de méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne a permis de recueillir :

1° une fraction légère $E_{10\ mm} = 40°\text{-}45°$ (5 g) formée essentiellement de *méthyl-2 chloro-3* Δ_2 *dihydropyranne*, dérivé étudié par ailleurs ;

2° une fraction, très fortement altérée, passant entre 65° et 80° sous 10 mm (6 g).

Nous avons employé, comme solvant de chloration l'éther anhydre de préférence au tétrachlorure de carbone, généralement utilisé dans ce type de réactions, parce que d'une part l'élimination de celui-ci nécessite un chauffage contre-indiqué, et que d'autre part sa présence serait infiniment plus gênante que l'éther dans les traitements ultérieurs du dérivé dichloré.

Phényl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne ($C_{11}H_{12}OCl_2$) :



Ce dérivé est obtenu de la même façon que le dérivé méthylé, par fixation du chlore sur la double liaison du phényl-2 Δ_2 dihydropyranne. Les conditions d'halogénation sont les mêmes. Toutes les constatations faites dans le cas précédent restent entièrement valables.

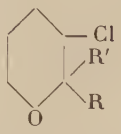
CHAPITRE II

PRÉPARATION ET ÉTUDE DES DIALCOYL-2-2 CHLORO-3 TÉTRAHYDROPYRANNES

A) PASSAGE AUX DIALCOYL-2-2 Δ_3 DIHYDROPYRANNES

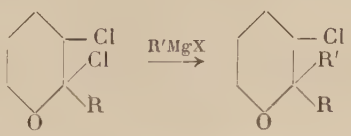
B) PASSAGE AUX ALCOOLS PRIMAIRES γ-ÉTHYLÉNIQUES

Parmi les composés du type :



seuls ceux dans lesquels R' = H étaient connus lorsque nous avons entrepris ce travail. En effet R. Paul a décrit en 1944 ([20]) les butyl-2 et phényl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes, il a isolé autrefois ([21]) les éthyl-2 et phényl-2 bromo-3 tétrahydropyrannes. Une étude très complète de ces dérivés du dichloro-2-3 tétrahydropyranne vient d'être faite par O. Riobé ([10]). Cet auteur a notamment réussi à séparer, dans le cas de chacun d'eux, les isomères cis et trans dont les points d'ébullition diffèrent d'une quinzaine de degrés.

L'action des organo-magnésiens ([22]) de Grignard sur les alcoyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyrannes conduit directement aux dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes par élimination du Cl situé en α de l'oxygène pontal :



La séparation des stéréo-isomères réalisée par O. Riobé n'a pu être effectuée dans ce cas.

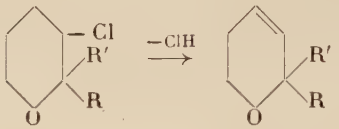
La gémination des radicaux R et R' en α du pont oxydique provoque un abaissement marqué du point d'ébullition : à condensation égale en carbone ces composés bouillent plus bas que les dérivés α

([20]) R. Paul, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1944, 228, 122.
([21]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 321.
([22]) R. Paul, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1934, 198, 1246.

monoalcoylés. Une remarque analogue peut être faite pour les composés furanniques ([23]) ([24]).

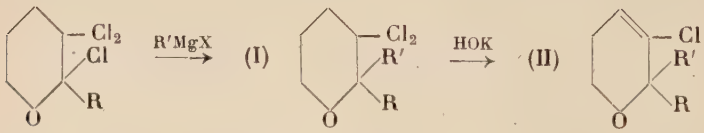
A) Passage aux dialcoyl-2-2 Δ_3 dihydropyrannes.

Une molécule d'acide chlorhydrique peut être enlevée aux dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes. Cette réaction conduit uniquement, par suite de l'absence d'hydrogène mobile en α, aux dérivés du Δ_3 dihydropyranne à structure, cette fois, d'oxyde allylique.



Pour obtenir l'élimination de ClH nous avons utilisé l'hydroxyde de potassium dissous dans le diéthylène glycol, ce dernier étant plus facilement séparable des produits formés que l'alcool éthylique ou le glycol, et permettant en outre un chauffage plus poussé au cours de la réaction. Le rendement varie entre 65 et 80 p. 100, suivant le dialcoyl chloro tétrahydropyranne mis en jeu.

L'action de RMgX sur les dérivés polychlorés, qui, nous l'avons vu précédemment, peuvent se former au cours de la fixation de chlore sur l'alcoyl-2 Δ_2 dihydropyranne, donne naissance aux dialcoyl-2-2 dichloro-3-3 tétrahydropyrannes (I). L'action de l'hydroxyde de potassium sur l'un de ces dialcoyl dichloro tétrahydropyrannes a permis d'isoler le dérivé éthylénique correspondant (II) :

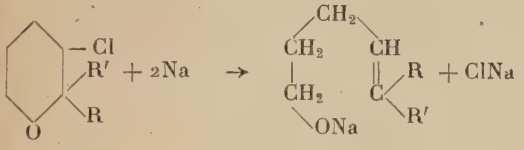


Cette expérience, réalisée sur l'un des termes seulement, doit pouvoir être généralisée, et les rendements en dialcoyl dichloro tétrahydropyrannes (dont nous cherchions à éviter la formation) sont susceptibles d'être très sensiblement augmentés en modifiant les conditions d'halogénation.

([23]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 5-6, 525.
([24]) H. Normant, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1948, 226, 185.

B) Passage aux alcools primaires γ-éthyléniques.

La synthèse du pentène-4 ol-1 par action du sodium sur le chlorure de tétrahydrofurfuryle ([25]) constitue un mode de préparation des alcools primaires γ-éthyléniques qui fut repris et étendu par de nombreux auteurs ([26]). Ce type de réaction peut encore s'appliquer à la synthèse des alcools primaires γ-éthyléniques à chaîne ramifiée : l'action du sodium sur les dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes provoque la rupture du cycle et l'élimination de l'atome de chlore placé en β. L'hydrolyse des alcoolates formés conduit directement aux alcools cherchés :



$$\xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=CH-(CH_2)_3OH + HONa.$$

La position de la double liaison a été confirmée par oxydation au moyen de permanganate de potassium en milieu neutre. Les produits isolés correspondent bien à ceux que doit fournir la coupure de la double liaison en position γ :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=CH-(CH_2)_3OH \xrightarrow{O} R-CO-R' + COOH-CH_2-CH_2-COOH.$$

Nous n'avons pas étudié systématiquement ces alcools primaires γ-éthyléniques; plusieurs termes de cette famille de composés ont déjà fait l'objet de recherches très détaillées (*) ([27]).

([25]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 751.

([26]) Gaubert, Linstead et Hydon, *J. Chem. Soc.*, 1937, 948.
R. Paul et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, 484.
H. Normant, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1948, **226**, 733.
M. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1489.
R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 5-6, 525.

(*) Crombie et Harper, *Chem. Abstr.*, 1951, **8**, 3326. Ces auteurs ont préparé et décrit le méthyl-6 octène-4 ol-1 obtenu par action du magnésien du chlorure de butyle sec. sur le dichloro-2-3 tétrahydropyranne et ouverture du cycle.

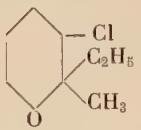
([27]) Dœuvre, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45**, 360.
R. Lespieau, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1932, **194**, 287.
R. Paul, *Ann. de Chim.*, 1932, 303.
R. Paul et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 365.
Collonge et Lagier, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 1-2, 15.
R. Paul et O. Riobé, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1950, **230**, 1185.
R. Paul et S. Tchelitcheff, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1950, **230**, 1473.
R. Paul et S. Tchelitcheff, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1950, **230**, 1872.
L. Crombie et S. H. Harper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3079.
L. Crombie et S. H. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1707.

Nous avons constaté cependant que, dans la plupart des cas, les dérivés courants (dinitro-3-5 benzoate, phényluréthane...) ne pouvaient être isolés sous forme cristallisée. Ce fait doit, vraisemblablement, être attribué aussi à la perturbation apportée dans la symétrie de la molécule par la gémination des radicaux alcoyles R et R'.

Partie expérimentale

Préparation et étude des dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes.

Méthyl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_8H_{15}OCl$) :



Dans un ballon à deux tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique, on prépare une solution éthérée de bromure d'éthyl-magnésium en large excès (1 mol) pour assurer une réaction complète et éviter la formation de goudrons.

On place le ballon dans un mélange réfrigérant glace-sel, et on verse goutte à goutte par une ampoule à brome 84 g (1/2 M) de méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne dilué d'un égal volume d'éther anhydre, et maintenu vers — 10°. La réaction est très vive, il faut refroidir énergiquement. La formation d'agglomérats est atténuée par addition d'éther anhydre.

Après introduction du dérivé halogéné, on chauffe au bain-marie, à reflux de l'éther, pendant une demi-heure, en agitant constamment. Le ballon est ensuite replacé dans un mélange réfrigérant, et le magnésien est détruit, avec de grandes précautions en raison de l'excès de bromure d'éthyl-magnésium, par de l'eau acidulée d'abord, puis par ClH au 1/2. La couche supérieure, éthérée, est alors séparée. La couche aqueuse est extraite deux fois à l'éther. On réunit les solutions éthérées et on les traite plusieurs fois par une solution de CO_3HNa jusqu'à neutralisation complète. Après un dernier lavage à l'eau, la couche aqueuse est soigneusement décantée, les parties éthérées sont séchées sur SO_4Na_2 anhydre. L'éther est chassé et le résidu, pistillé sous vide, se fractionne en trois paliers :

12 g de 47° à 48° sous 18 mm ;
51 g de 78° à 81° sous 18 mm ;
9 g de 107° à 108° sous 18 mm.

Première fraction. — Rectifiée, elle bout à 39° sous 12 mm (146° sous 757 mm) : $n_D^{19} = 1{,}4401$; $D_{19}^{19} = 0{,}905$; et ne contient que des traces d'halogène. Après distillation sur sodium, ses constantes varient légèrement : $n_D^{16} = 1{,}4390$; $D_{16}^{16} = 0{,}877$; les résultats de l'analyse ne permettent pas de conclure à l'élimination de l'atome de chlore placé en β avec création d'une double liaison éthylénique, sous l'action du bromure d'éthyl-magnésium, comme cela se produit parfois au cours des condensations magnésiennes.

Deuxième fraction. — Cette fraction est constituée par le *méthyl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne* $E_{18\ mm} = 81°$; $n_D^{19} = 1{,}4662$; $D_{19}^{19} = 1{,}054$; R. M. : tr. : 42,80 ; calc. : 43,45.

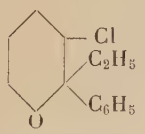
Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 22,32. — Calc. : 21,84.

Le rendement compté à partir du méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne mis en jeu est de 65 p. 100.

C'est un liquide incolore, légèrement visqueux, à odeur menthée très prononcée.

Troisième fraction. — *Méthyl-2 éthyl-2 dichloro-3-3 tétrahydropyranne* : $E_{18\ mm} = 107°$-$108°$; $n_D^{19} = 1{,}4920$; $D_{19}^{19} = 1{,}193$. R. M. : tr. : 47,91 ; calc. : 48,31.

Phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_{13}H_{17}OCl$) :



Une technique identique, appliquée à 92 g (4/10 M) de phényl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne, conduit par condensation avec 8/10 de molécule de bromure d'éthyl-magnésium au *phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne*.

La distillation des produits de la réaction fournit :

a) 20 g de produit de tête $E_{0,9\ mm} = 70°$ à 100°.

La rectification à l'aide d'une bonne colonne ne fait apparaître aucun palier bien défini.

b) 21 g d'un liquide peu mobile, légèrement teinté de jaune et de rose, au sein duquel se déposent de petits cristaux. $E_{0,8\ mm} = 109°$-$110°$.

c) 36 g d'un liquide ($E_{0,9\ mm} = 113°$-$114°$) se solidifiant instantanément par refroidissement. Par recristallisation dans l'alcool éthylique, on obtient de petites aiguilles de *phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne* : P. F. = 85°5.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 15,77. — Calc. : 15,81.

d) 10 g de résidu, non distillable.

En traitant par la suite la fraction *b* par le sodium nous avons obtenu le même alcool éthylénique que dans le cas de la fraction *c*.

On peut donc admettre que la fraction *b* est formée en majeure partie de phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne dont la cristallisation serait gênée par une trace d'impureté ayant un point d'ébullition très voisin, ou bien constituée par une forme isomère, liquide, de ce même composé. Le rendement de la réaction est ainsi de 63 p. 100

Les autres dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes ont été préparés, par le même procédé, à partir du méthyl-2 ou du phényl-2 Δ_2 dihydropyranne par action, sur leurs dérivés dichlorés, des magnésiens du bromure d'éthyle ou du chlorure de *n*-butyle.

Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau suivant :

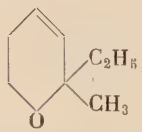
Dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes.

R	R'	Formule brute	É	n_D	D_t	R. M.		Cl p. 100		Rendement p. 100
						Tr.	Calc	Tr.	Calc.	
CH_3	C_2H_5	$C_8H_{15}OCl$	81° 18 mm	1,4662 19°	1,054 19°	42,80	43,45	22,32	21,84	65
CH_3	C_4H_9	$C_{10}H_{19}OCl$	102°-105° 13 mm	1,4668 21°5	1,012 21°5	52,14	52,70	18,68	18,63	64
CH_3	C_6H_5	$C_{12}H_{15}OCl$	100°-101° 0,7 mm	1,5522 22°	1,143 22°	58,85	58,33	15,82	16,86	46
C_6H_5	C_2H_5	$C_{13}H_{17}OCl$	110°-114° 0,9 mm P.F. = 85°5	—	—	—	—	15,77	15,81	63

Les composés dans lesquels R et R' sont aliphatiques présentent une dépression très nette de leur réfraction moléculaire (— 0,65 ; — 0,66). R. Paul signale le même fait dans le cas des méthyl-2 alcoyl-2 tétrahydrofurannes (23).

A) Passage aux dialcoyl-2-2 Δ_3 dihydropyrannes.

Méthyl-2 éthyl-2 Δ_3 dihydropyranne ($C_8H_{14}O$) :



La distillation, sous pression ordinaire, du méthyl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne ne provoquant pas l'élimination de l'atome de

chlore, très stable, situé en β, nous avons eu recours à l'hydroxyde de potassium, dans les conditions qui ont permis à O. Riobé [10] d'obtenir les alcoyl-2 Δ_3 dihydropyrannes.

On place dans une chaudière en fer 70 cm³ de diéthylène glycol. Cette chaudière est surmontée d'un tube de verre coudé débouchant à la partie supérieure d'un récepteur muni d'un réfrigérant ascendant et fermé à la base par un robinet. On introduit ensuite 33 g (3/5 M) de HOK pulvérisée (grand excès) et on chauffe jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement, on verse 32,5 g de méthyl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne que l'on mélange à la solution alcaline. Il se produit un échauffement notable, l'ensemble est alors chauffé modérément. Au bout de 2 heures, on élève la température jusqu'à reflux ; les produits condensés dans le réfrigérant sont recueillis dans le récepteur où ils se séparent en deux couches. La couche inférieure, constituée par l'eau formée au cours de la réaction, est soutirée de temps à autre. On arrête le chauffage quand le diéthylène glycol commence à distiller.

La partie aqueuse recueillie précédemment est extraite à l'éther, la solution éthérée est réunie à la couche organique. Celle-ci est lavée une fois à l'eau, pour éliminer les traces de diéthylène glycol entraînées et séchée sur $CaCl_2$. L'éther est chassé et le résidu distillé fournit :

20 g (Rdt = 80 p. 100) de *méthyl-2 éthyl-2* Δ_3 *dihydropyranne*, liquide très mobile, incolore et à odeur agréable. Il bout à 35° sous 12 mm ; $n_D^{18} = 1{,}4460$; $D_{18}^{18} = 0{,}887$. R. M. : tr. : 37,94 ; calc. : 38,13.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,85 ; H, 11,41. — Calc. : C, 76,19 ; H, 11,11.

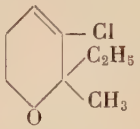
Le même procédé a été appliqué à d'autres dialcoyls-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes, les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau suivant :

Dialcoyl-2-2 Δ_3 *dihydropyrannes.*

R	R′	Formule brute	E	n_D	D_t	R. M.		C p. 100		H p. 100		Rendement p. 100
						Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	
CH_3	C_2H_5	$C_8H_{14}O$	33° 12 mm	1,4460 18°	0,887 18°	37,94	38,13	75,85	76,19	11,41	11,11	80
CH_3	C_4H_9	$C_{10}H_{18}O$	69° 13 mm	1,4510 19°	0,878 19°	47,27	47,37	77,86	77,92	11,90	11,68	73
C_6H_5	C_2H_5	$C_{13}H_{16}O$	84° 0,8 mm	1,5420 21°	1,017 21°	58,16	57,62	—	—	—	—	56

La seule modification apportée au mode opératoire concerne le phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne. En effet, les produits formés par action de l'hydroxyde de potassium ont un point d'ébullition encore trop élevé pour permettre leur distillation directe. Il faut, pour les recueillir, faire passer dans un bécher le contenu, refroidi, de la chaudière. On traite par une quantité d'eau suffisante pour fluidifier la bouillie pâteuse. La masse est extraite deux ou trois fois à l'éther. Les eaux-mères sont acidifiées et extraites à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies, lavées à CO_3HNa, à l'eau et séchées sur SO_4Na_2.

Méthyl-2 éthyl-2 chloro-3 Δ_3 *dihydropyranne* ($C_8H_{13}OCl$) :

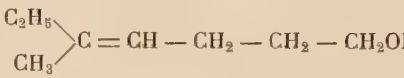


Le méthyl-2 éthyl-2 dichloro-3-3 tétrahydropyranne obtenu dans la préparation du dérivé monohalogéné, est traité dans les mêmes conditions que précédemment par l'hydroxyde de potassium en grand excès, en présence de diéthylène glycol. On recueille avec un rendement de 60 p. 100 un liquide assez mobile, légèrement coloré en jaune et à forte odeur goménolée :

$E_{13\ mm} = 68°$; $n_D^{20} = 1{,}4760$; $D_{20}^{20} = 1{,}048$; R. M. : tr. : 43,18 ; calc. : 42,99.

B) Passage aux alcools primaires γ-éthyléniques.

Méthyl-5 heptène-4 ol-1 ($C_8H_{16}O$) :



On pulvérise 11,5 g (0,5 At) de sodium dans 150 cm^3 de toluène anhydre placé dans un ballon à deux tubulures, muni d'un bon réfrigérant à reflux, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome. On laisse ensuite tomber goutte à goutte 40,6 g (0,25 M) de méthyl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne. La réaction s'amorce au bout de quelques dizaines de secondes. Les grains de sodium prennent une teinte violet noir et communiquent au liquide une coloration bleue dont l'intensité s'accentue au cours de la réaction.

Lorsque l'addition est terminée, on maintient l'agitation et on chauffe le ballon au bain de paraffine, à doux reflux du toluène, pendant une heure. Le sodium est alors presque totalement engagé

sous forme d'alcoolate ou de ClNa, la teinte bleue a disparu et le ballon contient une bouillie parfaitement blanche.

Après refroidissement, on détruit, avec de grandes précautions, le composé sodé et les parcelles de sodium pouvant subsister par 50 cm³ d'eau froide d'abord, puis par 50 cm³ de ClH au 1/2. On observe une séparation en deux couches. Après avoir vérifié que la couche aqueuse est légèrement acide, on l'extrait deux fois à l'éther et on joint les solutions éthérées à la couche toluénique. La partie organique est traitée par une solution de CO_3HNa jusqu'à neutralisation complète et après une décantation soigneuse, est séchée sur SO_4Na_2 anhydre. L'éther et le toluène sont chassés et le résidu distillé fournit 3 g de produit de tête entre 50° et 75° sous 13 mm et 35 g (Rdt 90 p. 100) de *méthyl-5 heptène-4 ol-1*, liquide peu mobile, mouillant mal le verre, à odeur très fine et distillant à 87° sous 13 mm. $n_D^{16} = 1{,}4548$; $D_{16}^{16} = 0{,}864$; R. M. : tr. : 40,19 ; calc. : 40,20.

Détermination de la position de la double liaison par oxydation permanganique. — Nous avons appliqué la méthode que O. Riobé utilise dans le cas de l'hexène-4 ol-1.

On traite le méthyl-5 heptène-4 ol-1, dilué par un grand volume d'eau, par MnO_4K solide. La solution aqueuse est ensuite distillée à la pression ordinaire. On recueille une fraction de tête qui est versée dans une solution alcoolique de dinitrophénylhydrazine. Il se forme des cristaux orangé brun (P. F. = 112°) que nous identifions à la dinitrophénylhydrazone de la méthyléthylcétone (P. F. = 113°, littérature : P. F. = 114°). Le point de fusion du mélange ne présente aucune dépression (P. F. = 112°).

Le résidu de la distillation est extrait à l'éther, et, après évaporation de ce solvant, on obtient une huile très visqueuse qui laisse déposer au bout de quelques semaines de petits cristaux d'acide succinique (P. F. = 185°).

Dinitro-3-5 benzoate du méthyl-5 heptène-4 ol-1 ($C_{15}H_{18}O_6N_2$). — L'alcool éthylénique est additionné de chlorure de dinitro-3-5 benzoyle, en présence de pyridine sèche. La réaction, effectuée dans les conditions habituelles, donne lieu finalement à la formation d'un résidu huileux n'ayant aucune tendance à la cristallisation.

Acétate du méthyl-5 heptène-4 ol-1 ($C_{10}H_{18}O_2$). — On le prépare selon la méthode mise au point par R. Paul et S. Tchelitcheff ([28]).

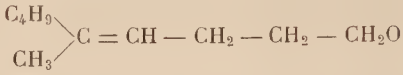
On recueille, avec un rendement de 90 p. 100, l'acétate du méthyl hepténol, liquide à odeur très agréable.

([28]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 110.

$E_{10\ mm} = 88°$; $n_D^{14,5} = 1,4420$; $D_{14,5}^{14,5} = 0,907$; R. M. : tr. : 49,56 ; calc. : 49,58.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,61 ; H, 10,73. — Calc. : C, 70,58 : H, 10,58.

Méthyl-5 nonène-4 ol-1 ($C_{10}H_{20}O$) :



Cet alcool a été obtenu comme le méthyl hepténol avec un rendement de 90 p. 100 à partir du méthyl-2 butyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne. Son odeur fruitée, encore très prononcée, rappelle celle de ses homologues.

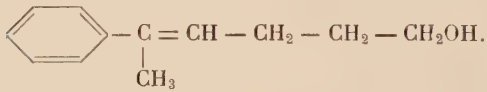
$E_{11} = 108°$; $n_D^{18} = 1,4575$; $D_{18}^{18} = 0,862$; R. M. : tr. : 49,21 ; cal. : 49,45.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,22 ; H, 12,80. — Calc. : C, 76,92 ; H, 12,82.

Acétate ($C_{12}H_{22}O_2$). — C'est un liquide à odeur fine bouillant à 113° sous 10 mm.

$n_D^{18} = 1,4442$; $D_{18}^{18} = 0,897$; R. M. : tr. : 58,70 ; calc. : 58,82.

Phényl-5 hexène-4 ol-1 ($C_{12}H_{16}O$).



On fait tomber goutte à goutte 20 g de méthyl-2 phényl-2 chloro-3 tétrahydropyranne sur 4,5 g de sodium pulvérisé dans du toluène anhydre. La réaction s'amorce au bout de plusieurs minutes et devient rapidement assez vive. Lorsqu'elle s'est calmée, et après introduction de la totalité du dérivé halogéné, on chauffe au bain de paraffine pendant douze heures, à reflux du toluène. On obtient une bouillie brune à laquelle on fait subir le traitement habituel.

On recueille 13 g d'un liquide incolore, peu mobile, à odeur phénylée. Le rendement de la réaction est de 77 p. 100.

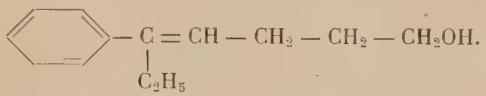
$E_{0,6\ mm} = 101°\text{-}102°$; $n_D^{21} = 1,5412$; $D_{21}^{21} = 0,987$; R. M. : tr. : 55,99 ; calc. : 55,08.

L'exaltation $\varepsilon = 0,91$ est due à la conjugaison du noyau benzénique avec la liaison éthylénique, comme dans le cas du styrolène.

Dinitro-3-5 benzoate ($C_{19}H_{18}O_6N_2$). — Par refroidissement de la solution éthérée, l'ester précipite. Il est recristallisé dans l'alcool éthylique ; P. F. = 90°5.

Anal. — Tr. p. 100 : N, 7,60. — Calc. : N, 7,56.

Phényl-5 heptène-4 ol-1 ($C_{13}H_{18}O$).



On homogénéise la bouillie cristalline (fractions *b* et *c*) obtenue dans la préparation du phényl-2 éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne, avec quelques dizaines de centimètres cubes d'éther anhydre qui dissolvent les parties solides. On peut alors employer le même mode opératoire que dans les cas précédents.

Cet alcool est également un liquide peu mobile, à odeur phénylée assez douce. Le rendement de la réaction est de 66 p. 100.

$E_{0,6\ mm}$ = 111°-112° ; n_D^{21} = 1,5469 ; D_{21}^{21} = 0,988 ; R. M. : tr. : 60,95 ; calc. : 59,70. — L'exaltation trouvée est dans ce cas de ε = 1,25.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,45 ; H, 9,44. — Calc. : C, 82,10 ; H, 9,47.

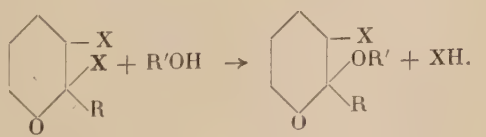
Phényl-uréthane ($C_{20}H_{23}O_2N$). — P. F. (cyclohexane) = 59°-60°.

CHAPITRE III

ALCOOLYSE ET HYDROLYSE DES ALCOYL-2 DICHLORO-2-3 TÉTRAHYDROPYRANNES ; PASSAGE AUX ALCOOLS γ-ACÉTYLÉNIQUES

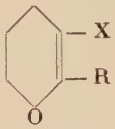
§ 1. — Étude des alcoyl-2 alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyrannes et des alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes.

La mobilité de l'halogène voisin de l'oxygène pontal dans les alcoyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyrannes permet son remplacement facile par un groupe alcoxylé :



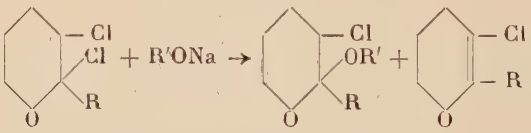
Cette propriété a d'ailleurs été mise à profit par R. Paul ([19]) ([29]), H. Normant ([24]) et O. Riobé ([30]) dans le cas des dihalogéno-2-3 tétrahydrofurannes et tétrahydropyrannes. Pour neutraliser l'hydracide formé, on peut employer un alcool saturé d'ammoniac, selon la méthode utilisée par G. F. Woods et H. Sanders ([31]) pour la préparation des dérivés bromés du dihydropyranne, ou bien l'alcoolate de sodium correspondant comme le firent R. Paul ([19]), puis F. Quehennen et H. Normant ([32]).

Les acétals halogénés obtenus sont toujours accompagnés d'une quantité notable d'alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne :



d'autant plus importante que les radicaux R et R′ sont plus lourds.

La formation du dérivé éthylénique résulte de deux réactions ayant pour cause la mobilité des substituants (atomes ou groupements) fixés en α par rapport à l'oxygène pontal. Nous avons vu que le produit brut provenant de la chloruration des alcoyl-2 Δ_2 dihydropyrannes était susceptible de perdre du ClH, pour donner naissance à de petites quantités d'alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne. L'action d'un alcoolate de sodium, qui ne peut que favoriser l'élimination d'hydracide, conduit finalement à un mélange d'acétal halogéné et de dérivé éthylénique, suivant le schéma :



D'autre part, les acétals obtenus sont très instables vis-à-vis de la chaleur, et se décomposent intégralement vers 150° en alcool et alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes. Il faut une distillation rapide et sous très bon vide pour les isoler.

La stabilité de ces acétals dépend beaucoup de la nature des substituants :

1° Le remplacement de l'atome de chlore par un atome de brome augmente considérablement la mobilité du groupement alcoxylé. En

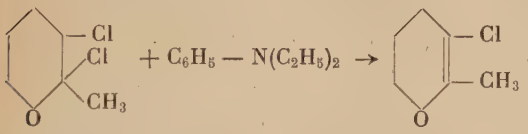
---

([29]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 1397.
R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 5-6, 520
([30]) O. Riobé, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 11-12, 829
([31]) Woods et Sanders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2483.
([32]) F. Quehenenn et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 362.

effet, deux essais menés parallèlement, l'un sur le méthyl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne, l'autre sur le dérivé bromé correspondant, n'ont permis d'obtenir que le dérivé chloré. Dans les mêmes conditions de distillation le dérivé bromé s'est décomposé en alcool éthylique et méthyl-2 bromo-3 Δ_2 dihydropyranne.

2° Le groupement alcoxylé $R'O^-$ est d'autant plus mobile qu'il est plus lourd. Dans le cas où $R = C_6H_5$ et $R' = C_4H_9$, l'application de la méthode utilisée pour les homologues inférieurs nous a conduit uniquement au composé éthylénique.

L'action de la diéthylaniline sur le méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne permet d'obtenir directement le méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne par élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique ([33]) :



Le choix de cette base organique favorise la séparation ultérieure du composé éthylénique.

Nous avons tenté d'étendre à nos dérivés alcoylés les travaux de Woods et Sanders ([31]) et de O. Riobé ([34]) sur les alcoxy-2 halogéno-3 tétrahydropyrannes, et de H. Normant sur les alcoxy-2 chloro-3 tétrahydrofurannes ([35]). L'action des alcalis, notamment de la potasse en solution dans le diéthylène glycol, et de l'éthylate de sodium ne nous a pas permis d'obtenir les alcoyl-2 alcoxy-2 Δ_3 dihydropyrannes (*). Ce fait est analogue à la différence de comportement sous l'action des alcalis que présentent d'une part le méthyl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydrofuranne, et d'autre part l'éthoxy-2 chloro-3 tétrahydrofuranne. Un phénomène semblable a été rencontré également dans le cas des dérivés méthylés et non méthylés du cyclohexane ([37]).

§ 2. — Quelques propriétés des alcoyls-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes.

Ces dérivés préparés par action d'une base organique sur les alcoyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyrannes et obtenus aussi en proportions variables dans la préparation des alcoyl-2 alcoxy-2 chloro-3

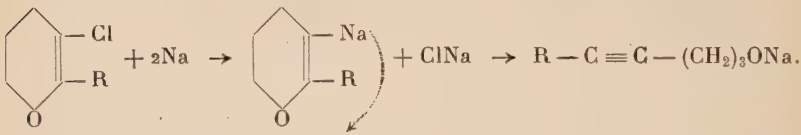
([33]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 7-8, 808.
([34]) O. Riobé, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 3-4, 305.
([35]) H. Normant, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1949, 228, 102.
H. Normant et F. Quehennen, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1949, 228, 130.
(*) On connaît actuellement quelques alcoyl-2 alcoxy-2 dihydro-3-4 α-pyrannes ([36])
([36]) R. I. Longley et W. S. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 3079.
([37]) H. Normant, *Bull. Soc. Chim*, 1951, 18, C, 115.

tétrahydropyrannes suivant l'alcoyl-dihydropyranne mis en jeu, et la nature du groupement alcoxylé que l'on veut fixer, possèdent également une structure du type oxyde vinylique. La réactivité de la double liaison y est très diminuée par la présence de l'atome d'halogène comme c'est le cas pour le bromodihydropyranne ([29]).

1) *Addition d'alcools aliphatiques.* — L'aptitude réactionnelle de la double liaison des alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes est suffisante pour permettre l'addition facile d'alcools aliphatiques.

Nous avons pu de cette façon repasser au dérivé alcoxylé, comme O. Riobé l'avait fait dans le cas du chloro-3 Δ_2 dihydropyranne. Cet auteur effectue la condensation en présence de ClH, en admettant la formation intermédiaire de dichloro-2-3 tétrahydropyranne sur lequel réagirait ensuite ROH. Une condensation analogue a été réalisée avec nos dérivés alcoylés, en utilisant une trace de PO_4H_3.

2) *Passage aux alcools γ-acétyléniques et aux énynes.* — La rupture du cycle du méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne par le sodium devait nous conduire à l'hexyne-4 ol-1 suivant un mécanisme qui vient d'être décrit par R. Paul. L'atome de sodium se substitue à l'atome d'halogène en position β, le méthyl-2 dihydropyrannyl-3 sodium obtenu est instable, et par un réarrangement du type « anneau-chaîne » donne l'alcool γ-acétylénique ([33]) ([38]) :

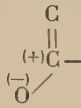


Cet alcool a déjà été préparé par Crombie et Harper ([39]), et par R. Paul ([33]). Ce dernier auteur l'a obtenu par action du butylsodium sur le méthyl-2 bromo-3 Δ_2 dihydropyranne au cours d'un travail qui lui a permis de mettre au point une nouvelle méthode de préparation des alcools γ-acétyléniques.

Le fait que la seule action du sodium sur le méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne permet d'obtenir l'hexyne-4 ol-1, alors que la préparation du pentyne-4 ol-1 à partir du bromo-3 Δ_2 dihydropyranne nécessite l'emploi d'un réactif beaucoup plus énergique comme le butyl-lithium ou le butyl-sodium (C_4H_9Na) ([40]), confirme les résultats acquis par R. Paul ([41]) sur la stabilité des cycles hydropyranniques.

([38]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1951 [5], **18**, C, 109
R. Paul, *Angew. Chemie*, 1951, **63**, 301.
([39]) Crombie et Harper, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1712.
([40]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1950, **230**, 1473.
([41]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 1164.

Cet auteur a montré, en effet, que la difficulté d'ouverture du cycle paraissait augmenter avec la tendance négative de l'atome de carbone lié à l'oxygène pontal.



Or, il est évident, si l'on compare les dérivés dans lesquels $R = CH_3$ à ceux où $R = H$, que la tendance négative du carbone de ces derniers est plus grande ; leur ouverture sera donc plus difficile.

L'hexyne-4 ol-1, traité par l'anhydride acétique, donne l'acétate d'hexyne-4 yle-1. La pyrolyse de cet ester, dans les conditions comparables à celles qui ont été adoptées en particulier par R. Paul et H. Normant pour la préparation du divinyl méthane ([42]), puis par R. Paul et S. Tchelitcheff pour la préparation de l'allylacétylène ([43]) nous a fourni l'hexène-5 yne-2 avec un rendement de 56 p. 100.

$$CH_3 - CO_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C \equiv C - CH_3$$
$$\rightarrow CH_3 - CO_2H + CH_2 = CH - CH_2 - C \equiv C - CH_3.$$

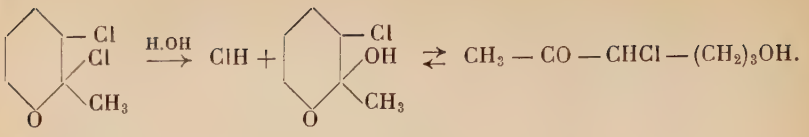
Une étude systématique de la réaction permettrait sans doute d'améliorer sensiblement le rendement en carbure.

§ 3. — Hydrolyse du méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne et du méthyl-2 trichloro-2-3-3 tétrahydropyranne.

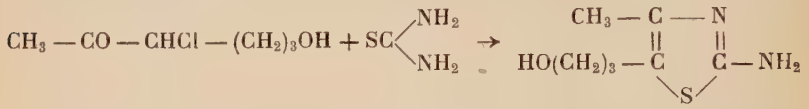
La réaction d'hydrolyse repose également sur la mobilité de l'atome d'halogène placé en α par rapport à l'oxygène pontal. Son remplacement par un oxhydrile est réalisable, à condition de prendre soin de neutraliser au fur et à mesure de sa production l'hydracide libéré.

Dans un travail sur l'époxy-1-5 pentanol ([44]), R. Paul a montré que ce composé était susceptible de réagir sous sa forme linéaire. Le méthyl-2 hydroxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne étant assez difficilement isolable, nous avons tenté, malgré l'influence stabilisatrice de l'atome d'halogène, de l'identifier par une réaction faisant intervenir son produit d'ouverture :

([42]) R. Paul et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 366.
([43]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1951, **233**, 1116.
([44]) R. Paul, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1933, **197**, 1652.

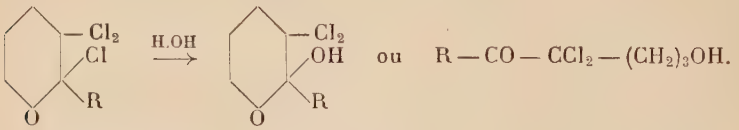


En effet, par action de la thiourée, nous avons obtenu un thiazole suivant le schéma :



Ce dernier composé a été mis en évidence par l'intermédiaire de son picrate. Le méthyl-4 hydroxypropyl-5 thiazole a été obtenu par Büchman et Richardson ([45]) par action de la thioformamide sur le dérivé bromé de l'alcool acétobutylique. L'alcool acétobutylique est obtenu par hydrolyse du méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne.

Nous avons vu que l'addition de chlore aux alcoyl-2 Δ_2 dihydropyrannes provoquait, dans certaines conditions, la formation de dérivés trichlorés. Ceux-ci sont très instables, et les cristaux que nous avions pu isoler, abandonnés à l'air, s'altèrent en quelques heures. Sous l'effet de l'humidité de l'air, l'atome de chlore placé en α de l'oxygène pontal est remplacé par un hydroxyle :

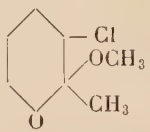


Le point de fusion du composé trichloré est plus élevé que celui de son produit d'hydrolyse. Il s'abaisse au cours de la transformation, pour atteindre une valeur fixe, lorsque tout le composé α halogéné a disparu.

Partie expérimentale

§ 1. — *Etude des alcoyl-2 alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyrannes et des alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes.*

Méthyl-2 méthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_7H_{13}O_2Cl$) :



([45]) Buchman et Richarson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 395.

La solution éthérée de méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne (33 g = 1/5 M), maintenue vers — 10° est versée goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brome, dans un ballon de 250 cm³ à deux tubulures muni d'un réfrigérant à reflux et contenant 100 cm³ d'une solution alcoolique de méthylate de sodium (1/5 At = 4,6 g). Le tout est placé dans un mélange glace-sel. Lorsque la précipitation de ClNa devient importante, on agite le contenu du ballon à la main pour parfaire l'homogénéisation du milieu.

On chauffe ensuite une demi-heure, à reflux de l'éther. Après refroidissement, on ajoute un égal volume d'eau pour dissoudre le ClNa. La couche aqueuse décantée est extraite une fois à l'éther. Les solutions éthérées sont séchées sur SO_4Na_2 anhydre, et distillées. La distillation conduite rapidement et sous bon vide permet de recueillir :

1) Une fraction pesant 8 g et bouillant à 44° sous 10 mm. Elle est formée de méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne.

2) *Le méthyl-2 méthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne.* — On obtient 11,6 g d'un liquide à odeur menthée très prononcée.

$E_{9\ mm} = 67°5$; $n_D^{19} = 1{,}4625$; $D_4^{19} = 1{,}130$; R. M. tr. : 40,12 ; calc. : 40,48.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 22,48. — Calc. : Cl, 21,45.

Par distillation sous pression ordinaire, ce dérivé se décompose en alcool méthylique et méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne ce qui explique l'excès de chlore trouvé à l'analyse.

3) 3 g de produits de queue résultant de la présence de composés polyhalogénés.

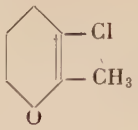
Le rendement de la réaction compté à partir du méthyl dihydropyranne est de 31 p. 100 en dérivé éthylénique et de 36 p. 100 en dérivé méthoxylé.

La fixation d'alcool sur le dérivé éthylénique constituant la fraction I est aisée. Pour cela, on introduit le méthyl-2 chloro-3 dihydropyranne dans un erlenmeyer contenant trois fois la quantité théorique de méthanol. Il suffit alors de toucher le mélange avec le bout d'un agitateur recouvert d'une trace de PO_4H_3 à 85 p. 100 pour déclencher la réaction, on observe au bout de quelques dizaines de secondes, un échauffement de plusieurs degrés. On place un réfrigérant à reflux sur l'erlenmeyer et on chauffe au bain-marie à une température suffisante pour favoriser la réaction, mais insuffisante pour provoquer la décomposition thermique de l'acétal. Dans le cas du méthanol, nous avons opéré à 40°. On neutralise ensuite les traces de PO_4H_3 par agitation en présence de CO_3K_2.

On filtre et on distille rapidement. L'excès de méthanol est d'abord chassé, le méthyl-2 méthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne est ensuite recueilli avec un rendement presque quantitatif.

Ces deux opérations nous donnent finalement un rendement global de l'ordre de 65 p. 100.

Méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne (C_6H_9OCl) :



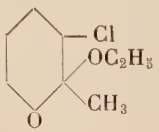
Ce dérivé, que nous avons considéré comme formant essentiellement la fraction de tête recueillie dans la préparation du méthyl-2 méthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne, a été identifié avec certitude grâce aux résultats obtenus par addition d'alcools aliphatiques. Une autre preuve de structure nous a été donnée lorsque nous avons constaté que, traité par le sodium, il donnait naissance au même hexynol que le méthyl-2 bromo-3 Δ_2 dihydropyranne ([33]).

Pour le préparer directement à partir du méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne, on verse ce dernier goutte à goutte dans un léger excès de diéthylaniline diluée d'un égal volume d'éther anhydre et maintenue vers — 10°. Lorsque l'addition est terminée, on laisse le mélange revenir à la température ordinaire, puis on le chauffe une demi-heure à reflux de l'éther. On laisse refroidir et on filtre le chlorhydrate de diéthylaniline formé. Les cristaux sont lavés à l'éther. On joint l'éther au filtrat et on distille le solvant. Du chlorhydrate se dépose à nouveau, on laisse refroidir et on filtre comme précédemment.

On distille et on rectifie finalement le *méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne* que l'on obtient ainsi avec un rendement de 67 p. 100. C'est un liquide très mobile, à odeur menthée très prononcée.

$E_{10\,mm} = 44°$ ($E_{754\,mm} = 149°$-$151°$) ; $n_D^{17} = 1{,}4760$; $D^{17} = 1{,}115$; R. M. : tr. : 33,50 ; calc. : 33,75.

Méthyl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_8H_{13}O_2Cl$) :



Un procédé analogue au précédent, dans lequel on substitue l'alcool éthylique au méthanol permet d'obtenir 11,5 g (Rdt = 21,5 p. 100) de méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne et 31,6 g (Rdt = 47 p. 100) d'un liquide incolore, mobile et bouillant à 77° sous 10 mm : *le méthyl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne.*

$n_D^{16} = 1{,}4560$; $D_{16}^{16} = 1{,}080$; R. M. : tr. : 44,92 ; calc. : 45,08.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 20,75. — Calc. : Cl, 19,88.

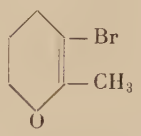
On recueille en outre 10 g de produit de queue distillant avec une légère décomposition à 108° sous 12 mm.

La fixation d'alcool sur le dérivé éthylénique obtenu permet, ici encore, de porter le rendement à 68 p. 100.

Par distillation à la pression ordinaire, l'acétal se décompose vers 120° en donnant de l'alcool éthylique et le méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne avec un taux de 83 p. 100.

Le remplacement de l'atome de chlore par un atome de brome augmente sensiblement la mobilité du groupement alcoxylé, comme le montre l'expérience suivante.

Méthyl-2 bromo-3 Δ_2 *dihydropyranne* (C_6H_9OBr) :



Nous avons tenté de préparer le méthyl-2 éthoxy-2 bromo-3 tétrahydropyranne, suivant le mode opératoire décrit par Woods et Sanders ([31]). Le méthyl-2 dibromo-2-3 tétrahydropyranne nécessaire à la réaction est préparé selon une méthode analogue à celle qu'utilise R. Paul dans le cas du dihydropyranne.

A une solution de 10 g de méthyl dihydropyranne dans 20 g d'éther anhydre, on ajoute très lentement vers — 10°, 8 g de brome. A la fin de l'addition, une légère coloration subsiste. La solution de dibromure, maintenue glacée, est introduite goutte à goutte dans 50 cm³ d'alcool éthylique absolu saturé d'ammoniac. On observe une précipitation de $BrNH_4$. Après avoir laissé la réaction se poursuivre pendant une heure à la température ambiante, on filtre le précipité et on le rince une fois à l'éther. La solution éthérée est lavée une fois à l'eau, décantée et séchée sur SO_4Na_2 anhydre.

Malgré une distillation rapide sous vide, nous n'avons recueilli que quelques grammes d'un liquide bouillant vers 80°-84° sous 12 mm. La température d'ébullition s'abaisse progressivement au cours de la distillation, montrant ainsi une décomposition très nette du produit. Après rectification, nous avons obtenu de l'alcool éthylique et 11,5 g d'un liquide bouillant à 65° sous 12 mm.

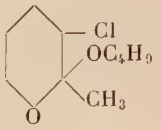
$n_D^{16} = 1{,}5038$; $D_{16}^{16} = 1{,}430$; R. M. : tr. : 36,63 ; calc. : 36,65.

Les récents résultats de R. Paul nous ont permis de l'identifier comme étant le *méthyl-2 bromo-3* Δ_2 *dihydropyranne* ([33]).

(R. Paul : $E_{20\,mm} = 73°\text{-}74°$; $n_4^{19} = 1{,}5079$; $D_4^{19} = 1{,}459$).

L'addition d'un égal volume d'alcool éthylique à ce dérivé en présence d'une trace de PO_4H_3 provoque un échauffement de l'ordre de 70°.

Méthyl-2 butoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_{10}H_{19}O_2Cl$) :



L'action du butylate de sodium sur le méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne, dans les conditions habituelles, nous a donné presque uniquement le dérivé éthylénique. Le chauffage de ce dernier vers 80° pendant deux heures en présence d'une quantité d'alcool butylique normal, triple de la quantité théorique, nous a permis d'isoler après un traitement identique à celui qui fut employé dans le cas du dérivé méthoxylé, un liquide incolore, assez peu mobile et dont l'odeur, bien que moins prononcée, rappelle celle de ses homologues.

Le rendement en *méthyl-2 butoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne*, compté à partir du méthyl dihydropyranne mis en jeu, est de 68 p. 100.

$E_{1,1\ mm} = 76°$; $n_D^{17} = 1{,}4605$; $D_{17}^{17} = 1{,}045$; R. M. tr. : 54,17 ; calc. : 54,34.

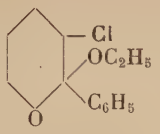
Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 17,32. — Calc. : 17,19.

L'action de l'éthylate ou du butylate de sodium sur le phényl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne nous a conduit dans chaque cas à une fraction commune bouillant à 100° sous 0,5 mm ($E_{9\ mm} = 140°$-$141°$).

L'addition d'alcool éthylique ou d'alcool butylique normal à cette fraction en présence d'une trace d'acide minéral, nous ayant fourni les phényl-2 alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyrannes correspondants, nous l'avons considérée comme étant formée essentiellement de phényl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne. Toutefois étant donné son mode de formation, ce composé ne peut être parfaitement isolé des petites quantités de dérivés éthoxylés à points d'ébullition très voisins qui sont produites au cours de la réaction.

Le rendement approximatif en dérivé éthylénique est de 65 à 70 p. 100.

Phényl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_{13}H_{17}O_2Cl$) :



La fraction bouillant à 100° sous 0,5 mm obtenue après action du phényl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne sur l'éthylate de sodium est introduite dans un erlenmeyer contenant une quantité d'alcool éthylique, triple de la quantité théorique. L'introduction d'une trace de PO_4H_3 ne produit aucun échauffement. On maintient le mélange vers 55°-60° pendant huit heures, puis on traite comme précédemment.

Le phényl-2 éthoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne se présente sous la forme d'un liquide incolore, assez peu mobile.

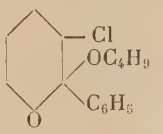
$E_{0,9\ mm} = 114°$; rendement compté à partir du dérivé éthylénique = 90 p. 100.

$n_D^{19} = 1,5337$; $D_{19}^{19} = 1,159$; R. M. tr. : 64,49 ; calc. : 64,56.

Anal. : Tr. p. o/o : Cl, 15,43. — Calc. : Cl, 14,76.

Au cours de la distillation, le dérivé éthoxylé est suivi de quelques cristaux fondant à 62°, en quantité insuffisante pour pouvoir les identifier.

Phényl-2 butoxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_{15}H_{21}O_2Cl$) :



Le mode opératoire est analogue au cas précédent. Le chauffage est maintenu pendant 48 heures vers 85°-90°. On recueille finalement un liquide incolore bouillant à 126°-127° sous 0,6 mm et cristallisant par refroidissement. Il peut être assez facilement maintenu en surfusion à la température ordinaire, ce qui nous a permis de déterminer ses constantes physiques :

$n_D^{20} = 1,5200$; $D_{20}^{20} = 1,103$; R. M. : tr. : 73,98 ; calc. : 73,83.

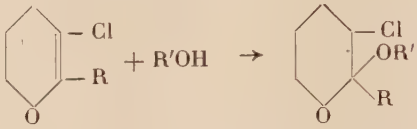
Recristallisés dans l'alcool méthylique les cristaux fondent à 57°5. Le rendement compté à partir du phényl-2 chloro-3 dihydropyranne est de 88 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl : 13,17. — Calc. : Cl, 13,22.

La facilité de décomposition par voie thermique de tous ces acétals les rend parfois assez difficilement isolables à l'état pur. Les traces de composé éthylénique qui peuvent se former sont alors suffisantes pour avoir une influence sur les dosages d'halogènes.

§ 2. — Quelques propriétés des alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes.

1) *Addition d'alcools aliphatiques :*



Nous avons vu, au cours de l'étude des différents acétals, comment on peut réaliser l'addition d'alcool sur la double liaison des alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes.

2) *Action du sodium sur le méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne. hexyne-4 ol-1* ($C_6H_{10}O$) :

$$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_2OH.$$

Dans un ballon de 250 cm³ à deux tubulures, on pulvérise 9,2 g (4/10 At) de sodium recouvert de toluène anhydre. On décante celui-ci et on le remplace par 100 cm³ d'éther anhydre. On laisse ensuite tomber goutte à goutte 26,5 g (2/10 M) de méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne, la réaction se déclenche au bout de quelques secondes. L'addition est réglée de telle façon que l'éther reflue sous l'effet de la chaleur de réaction ; lorsqu'elle est terminée, on poursuit le chauffage au bain-marie pendant une heure en agitant de temps en temps.

Après refroidissement, l'alcoolate est décomposé par 50 cm³ d'eau, puis par 50 cm³ d'eau acidulée (ClH), en prenant de grandes précautions en raison des grains de sodium qui peuvent subsister. La couche aqueuse est extraite plusieurs fois par de l'éther qu'on joint ensuite à la couche éthérée. Celle-ci est neutralisée par une solution de CO_3HNa. On la lave une dernière fois à l'eau, et on la sèche sur SO_4Na_2 anhydre.

Par distillation, on recueille 15,5 g d'*hexyne-4 ol-1* bouillant à 74 sous 9,5 mm. Rendement = 79 p. 100.

$n_D^{16} = 1{,}4608$; $D_{16}^{16} = 0{,}916$; R. M. : tr. : 29,35 ; calc. : 29,44.

Phényluréthane (cyclohexane) : P. F. = 55°.

Dinitro-3-5 benzoate (éther) : P. F. = 68°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 9,80. — Calc. : N, 9,58.

Crombie et Harper indiquent comme constantes de cet alcool :

Eb = 165°-168° ; $n_D^{20} = 1,4586$; α-naphtyluréthane : P. F. = 82°.

R. Paul donne : $E_{20\ mm} = 85°-86°$; $n_D^{19} = 1,4604$; $D_{19}^{19} = 0,912$.

α-Naphtyluréthane : P. F. = 84° (aiguilles incolores).

Acétate ($C_8H_{12}O_2$). — Dans un ballon de 250 cm³, on chauffe, pendant quatre heures à 100°, 35 g d'hexyne-4 ol-1 mélangé à 53 g (grand excès : 150 p. 100) d'anhydride acétique. On laisse refroidir et on verse le contenu du ballon sur 250 g de glace pilée. L'acide acétique formé est neutralisé par addition de petites pincées de CO_3HNa. Après neutralisation complète, l'ester qui s'est séparé est lavé à l'eau. La couche aqueuse est extraite une fois par de l'éther qu'on joint à la couche organique. On sèche sur SO_4Na_2 anhydre et on distille.

On recueille 35 g d'*acétate d'hexyne-4 yle-1* (Rdt = 70 p. 100). C'est un liquide incolore, à odeur très fine.

$E_{12} = 82°-83°$; $n_D^{16} = 1,4475$; $D_{16}^{16} = 0,952$; R. M. : tr. : 39,28 ; calc. : 38,81.

Hexène-5 yne-2 (C_6H_8) :

$$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH = CH_2.$$

On utilise un tube pyrex garni intérieurement de coton de verre. L'une des extrémités est munie d'une ampoule à robinet pour l'introduction de l'ester (acétate d'hexyne-4 yle-1) et d'une tubulure par laquelle on envoie un très lent courant d'azote sec. A l'autre extrémité du tube est adapté un réfrigérant qui débouche dans un ballon contenant du CO_3K_2. Ce ballon est suivi d'un piège maintenu dans un mélange réfrigérant. Le tube laboratoire est chauffé à 480° au moyen d'un four électrique et on y fait passer 35 g d'ester en quatre heures.

Le liquide recueilli dans le ballon est filtré. Le carbonate de potassium qui reste sur filtre est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre. Le filtrat est alors distillé et on recueille l'*hexène-5 yne-2* suivi d'un peu d'ester inaltéré.

Le taux de la réaction est de 56 p. 100 en carbure. C'est un liquide incolore, à odeur légèrement alliacée.

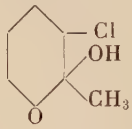
$E_{753} = 87°$; $n_D^{14} = 1,4460$; $D_{14}^{14} = 0,767$; R. M. : tr. : 27,82 ; calc. : 27,45.

Le spectre Raman présente une raie forte à 1 643 cm^{-1} correspondant à la fréquence de la liaison éthylénique en bout de chaîne et une raie dédoublée à 2 241 cm^{-1} (très forte) et à 2 303 cm^{-1} (moyenne) caractérisant la liaison acétylénique. Il faut signaler que ce dédoublement qui n'apparaît pas dans le cas des carbures acétyléniques vrais a été observé par B. Grédy pour les pentyne-2, hexyne-2 ([16])....

([16]) B. Grédy, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1933, **197**, 327.

§ 3. — Hydrolyse du méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne.

Méthyl-2 hydroxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_6H_{11}O_2Cl$) :



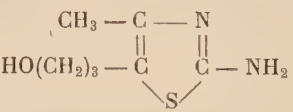
Pour neutraliser l'hydracide formé dans l'hydrolyse du méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne, nous avons utilisé une suspension de $Pb(OH)_2$, comme R. Paul l'avait fait avec succès dans la préparation de l'époxy-1-5 bromo-2 pentanol-1 ([18]).

On prépare une solution de 33 g de $(NO_3)_2Pb$ (1/10 M) à laquelle on ajoute une lessive de soude contenant 9 g de HONa. L'hydrate obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis mis en suspension dans 150 cm^3 d'eau au moyen d'un agitateur mécanique. On introduit alors dans le ballon 34 g (2/10 M) de méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne, versé goutte à goutte en une demi-heure environ. Un léger échauffement se produit. Un liquide jaune et visqueux se sépare et surnage la bouillie de $PbCl_2$. Le chlorure de plomb est filtré sur entonnoir de Büchner, et lavé plusieurs fois à l'éther. Les solutions éthérées sont séchées sur SO_4Na_2 anhydre et distillées.

On recueille 20 g d'une huile incolore, très épaisse, bouillant à 75° sous 0,8 mm et laissant déposer après plusieurs heures quelques aiguilles incolores de méthyl-2 hydroxy-2 dichloro-3-3 tétrahydropyranne provenant de l'hydrolyse du dérivé trichloré toujours présent.

Pour identifier le produit obtenu que nous supposions être un mélange de *méthyl-2 hydroxy-2 chloro-3 tétrahydropyranne* en équilibre avec son produit d'ouverture (*), nous l'avons traité par la thiourée.

Amino-2 méthyl-4 hydroxypropyl-5 thiazole ($C_7H_{12}OSN_2$) :



Le mode opératoire est celui qu'ont utilisé Fieser et Riegel dans la préparation de l'amino-2 méthyl-4 thiazole ([47]).

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant à reflux,

(*) Le point d'ébullition, relativement élevé, correspond mieux à une formule linéaire.

([47]) Fieser et Riegel, *Organic Synth. Collect.*, vol. 2, 31.

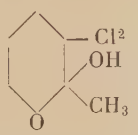
d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique, on met en suspension 6 g (1/15 M + 5 p. 100) de thiourée dans 50 cm³ d'eau. Une fraction de 10 g (1/15 M) du produit d'hydrolyse est additionnée en une demi-heure. La teinte du milieu fonce légèrement, la température monte et la thiourée disparaît peu à peu. On chauffe ensuite au bain-marie vers 100° pendant deux heures. Après refroidissement, on introduit dans le ballon entouré de glace 14 g de HOK solide en agitant doucement pour éviter la formation d'une émulsion.

Une couche huileuse jaune-rouge surnage. La couche aqueuse, décantée, est extraite trois fois à l'éther. Les solutions éthérées, jointes à la partie organique précédemment recueillie, ne la dissolvent pas. Le mélange hétérogène est placé dans un appareil à extraction continue par l'éther. Après huit heures d'extraction, une grande partie de l'huile est entraînée par l'éther dans le ballon inférieur. elle s'y trouve toujours en suspension et présente une coloration jaune paille. On chasse l'éther au bain-marie, le *méthyl amino hydroxypropyl thiazole* est débarrassé des dernières traces de ce solvant sous pression réduite, et reste finalement dans le ballon sous forme d'une huile blonde extrêmement visqueuse.

L'addition de 0,47 g de ce thiazole à une solution alcoolique contenant 0,58 g d'acide picrique permet d'obtenir un picrate, cristallisant en belles aiguilles jaunes : P. F. = 221°, dont le dosage d'azote confirme les hypothèses que nous avons émises sur la structure des produits d'hydrolyse.

Anal. : N p. 100 : tr. : 17,11. — Calc. : 17,45.

Méthyl-2 hydroxy-2 dichloro-3-3 tétrahydropyranne ($C_6H_{10}O_2Cl_2$):



Si on effectue la chloruration du méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne, sans combattre vigoureusement l'échauffement produit et en dépassant notablement la quantité théorique de chlore à fixer, on remarque en évaporant le solvant sous pression réduite qu'il se forme un dépôt cristallin. Ces cristaux de méthyl-2 trichloro-2-3-3 tétrahydropyranne, solubles dans C_2H_5OH et l'éther de pétrole, fondent à 111°-112°. Abandonnés à l'air humide, on constate en approchant un agitateur humecté de NH_4OH qu'ils perdent du ClH. Au bout de trois heures le dégagement d'hydracide devient insignifiant, et l'on se trouve en présence d'aiguilles incolores de méthyl-2 hydroxy-2 dichloro-3-3 tétrahydropyranne, insolubles dans l'éther de pétrole même bouillant,

solubles dans C_2H_5OH et CCl_4. Leur point de fusion a baissé et l'on trouve après recristallisation dans CCl_4 : P. F. = 92°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 39,16 ; H, 5,40 ; Cl, 38,36. — Calc. : C, 39,13 ; H, 5,43 ; Cl, 38,04.

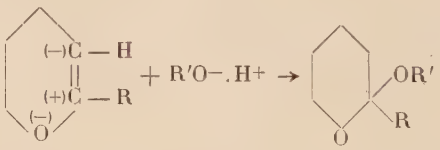
CHAPITRE IV

ADDITION DES ALCOOLS ALIPHATIQUES AUX ALCOYL-2 Δ_2 DIHYDROPYRANNES

La remarquable réactivité de la double liaison de ces véritables oxydes vinyliques que sont les dihydropyrannes devait permettre une fixation facile des alcools. R. Paul a montré ([48]), que dans les réactions auxquelles sont soumis les éthers vinyliques, ce n'est pas l'aptitude réactionnelle du lien oxydique qui est exaltée, mais celle de la double liaison qui, de ce fait, s'ouvre facilement.

L'addition des alcools aliphatiques se fait très facilement en présence d'une trace d'acide minéral, et conduit à la formation d'acétals hémicycliques.

La polarisation de la double liaison se fait sous l'influence de l'oxygène pontal comme l'ont montré Prévost et Kirrmann ([49]). Le groupement alcoxylé, électronégatif, se fixe donc sur le carbone α polarisé positivement :



Les acétals obtenus présentent la particularité caractéristique des composés de ce type d'être instables sous l'influence de la chaleur et des acides ([50]). Leur structure est à rapprocher de celle des glucosides ([51]).

La stabilité du cycle est plus grande que dans le cas des acétals furanniques, puisque le chauffage du méthyl-2 dihydro-4-5 furanne

---

([48]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 974.
([49]) Prévost et Kirrmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49** 242.
([50]) G. F. Woods et D. N. Kramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2246.
([51]) Haworth, *Constitution of sugars*, E. Arnold, éd., Londres, 1929, chap. 4 et 5.

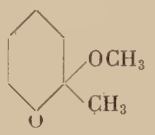
avec un alcool contenant 1 p. 100 de ClH provoque l'ouverture du cycle et donne uniquement l'acétal de la pentanone-4 al-1 ([52]).

Le schéma inverse du précédent traduit leur scission par simple chauffage en alcoyl-2 Δ_2 dihydropyranne et alcool, ce qui rend leur purification difficile.

Plusieurs acétals hémicycliques tétrahydropyranniques et tétrahydrofuranniques, alcoylés ou non, sont connus ([53]) ; la plupart d'entre eux ont d'ailleurs été préparés par addition d'alcools sur les dérivés éthyléniques correspondants.

Partie expérimentale

Méthyl-2 méthoxy-2 tétrahydropyranne ($C_7H_{14}O_2$) :



Dans un erlenmeyer de 50 cm³, on introduit 9,8 g de méthyl-2 Δ_2 dihydropyranne. On ajoute ensuite un excès de méthanol (6,4 g = 2/10 M). Le mélange, après avoir été touché avec l'extrémité d'un agitateur humecté de PO_4H_3 à 85 p. 100, s'échauffe progressivement. Au bout d'une minute environ, la chaleur de réaction dégagée est telle qu'elle entraîne une ébullition violente. Il est donc nécessaire de munir l'erlenmeyer d'un réfrigérant à reflux, et de combattre l'échauffement par un léger courant d'eau. Lorsque la température n'a plus tendance à s'élever, on place le récipient dans un bain-marie que l'on maintient pendant une heure à 45°. Après refroidissement, on ajoute une pincée de CO_3K_2 sec pour neutraliser PO_4H_3, on bouche soigneusement et l'agite pendant deux heures. On filtre sur entonnoir en verre fritté, et on distille le filtrat, rapidement, sous mauvais vide.

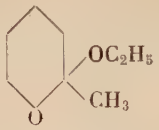
Après départ de l'excès de méthanol, on recueille 11 g (Rdt = 85 p. 100) de *méthyl-2 méthoxy-2 tétrahydropyranne*, liquide incolore, très mobile, et à forte odeur menthée.

$E_{50\ mm} = 64°$; $n_D^{14} = 1{,}4300$; $D_{14}^{14} = 0{,}950$; R. M. : tr. : 35,38 ; calc. : 35,61.

([52]) Harries, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1898, **41**, 31.

([53]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 971.
G. F. Woods et H. Sanders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, 68 2483.
H. Normant, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1948, **227**, 283.
H. Normant, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1949, **228**, 102.
R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 5-6, 520.
R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 11-12, 844.
Woods et Temin, *Chem Abstr.*, 1951, 1223.

Méthyl-2 éthoxy-2 tétrahydropyranne ($C_8H_{16}O_2$) :



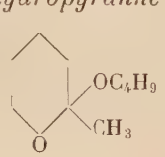
Le mode opératoire utilisé est analogue au cas précédent. On remplace le méthanol par 9,2 g (2/10 M) d'alcool éthylique absolu. La quantité de méthyl-2 dihydropyranne mise en jeu est toujours 9,8 g, soit 1/10 M. La chaleur dégagée par la réaction provoque, au bout de 1 min 15 sec, une élévation de l'ordre de 65°. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu également à 45° pendant une heure. Après neutralisation de PO_4H_3 par CO_3K_2 sec et filtration, on distille rapidement sous bon vide.

L'excès d'alcool éthylique est chassé, et l'on obtient 12,5 g (Rdt = 87,5 p. 100) de *méthyl-2 éthoxy-2 tétrahydropyranne*.

$E_{9\ mm} = 40°5$; $n_D^{13} = 1,4290$; $D_{13}^{13} = 0,928$; R. M. : tr. : 40,01 ; calc. : 40,22.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,91 ; H, 11,23. — Calc. : C, 66,66 ; H, 11,11.

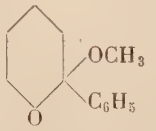
Méthyl-2 butoxy-2 tétrahydropyranne ($C_{10}H_{20}O_2$) :



La réaction est effectuée avec un excès d'alcool butylique normal. L'élévation de température est d'environ 55°. Le chauffage est maintenu à 65° pendant 1 heure 30 minutes. Le *méthyl-2 butoxy-2 tétrahydropyranne* est un liquide incolore dont l'odeur, bien que moins prononcée, rappelle celle de ses homologues.

$E_{10\ mm} = 74°$; $n_D^{15} = 1,4362$; $D_{15}^{15} = 0,914$; R. M. : tr. : 49,21 ; calc. : 49,46 ; rendement = 87,7 p. 100.

Phényl-2 méthoxy-2 tétrahydropyranne ($C_{12}H_{16}O_2$) :



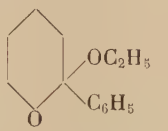
La matière première est dans ce cas le phényl-2 Δ_2 dihydropyranne. L'élévation de température observée par introduction du méthanol et d'une trace de PO_4H_3 est de quelques degrés seulement (3° à 4°). On

maintient le milieu réactionnel pendant 4 heures à 45°, puis on traite comme précédemment. On recueille un liquide incolore, assez peu mobile, à odeur nettement phénylée.

Nous donnons ses constantes physiques à titre indicatif. En effet la scission de ce dérivé en phényl-2 Δ_2 dihydropyranne et alcool méthylique est extrêmement facile et la séparation parfaite de l'acétal et du composé éthylénique est impossible, car chaque rectification provoque une nouvelle décomposition du produit.

$E_{0,4\ mm} = 71°$; $n_D^{17} = 1{,}5250$; $D_{17}^{17} = 1{,}056$; R. M. : tr. : 55,70 ; calc. : 55,11.

Phényl-2 éthoxy-2 tétrahydropyranne ($C_{13}H_{18}O_2$) :



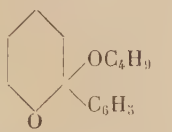
Le chauffage du mélange de phényl Δ_2 dihydropyranne et d'alcool éthylique absolu en présence d'une trace de PO_4H_3 est poursuivi pendant huit heures à 50°.

La séparation entre l'acétal et le dérivé éthylénique pose le même problème que dans le cas précédent. Elle est d'ailleurs encore compliquée en raison du voisinage des points d'ébullition du phényl-2 Δ_2 dihydropyranne ($E_{0,4\ mm} = 78°$) et du *phényl-2 éthoxy-2 tétrahydropyranne* qui est recueilli à 74° sous 0,4 mm.

Les constantes physiques de ce dernier dérivé sont donc également données à titre indicatif, sans qu'il soit possible de conclure à sa pureté rigoureuse.

$E_{0,4\ mm} = 74°$; $n_D^{17} = 1{,}5310$; $D_{17}^{17} = 1{,}038$; R. M. : tr. : 61,27 ; calc. : 59,73.

Phényl-2 butoxy-2 tétrahydropyranne ($C_{15}H_{22}O_2$) :



Le chauffage du phényl dihydropyranne, en présence d'un excès d'alcool butylique normal et d'une trace de PO_4H_3 à 85 p. 100, est maintenu pendant 24 heures à 70°.

Le traitement des produits de la réaction est toujours identique à celui des cas précédents.

Une distillation très rapide nous a permis d'isoler avec un rendement de 85 p. 100 le *phényl-2 butoxy-2 tétrahydropyranne*. Bien que

sa décomposition soit tout aussi facile que dans les cas précédents, sa séparation par une rectification rapide est plus aisée, car sa température d'ébullition est nettement plus élevée que celle du phényl dihydropyranne.

C'est un liquide incolore, très peu mobile, à odeur assez fade.

$E_{0,4\ mm} = 98^{0}$-99^{0} ; $n_D^{17} = 1{,}5070$; $D_{17}^{17} = 1{,}009$; R. M. : tr. : 69,02 ; calc. : 68,97.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,03 ; H, 9,45. — Calc. : C, 76,92 ; H, 9,40.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Toutes les réactions effectuées au cours de ce travail reposent sur la réactivité de la double liaison du type oxyde vinylique des méthyl-2 et phényl-2 Δ_2 dihydropyrannes ainsi que sur l'extrême mobilité des atomes ou groupements situés en α de l'oxygène pontal :

1° Les *dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes* sont obtenus facilement par action des organo-magnésiens sur l'atome de chlore placé en α des alcoyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyrannes. La mobilité de l'atome de chlore situé en β est suffisante pour permettre son élimination sous l'action de la potasse en solution dans le diéthylène glycol et le passage aux *dialcoyl-2-2* Δ_3 *dihydropyrannes.*

L'ouverture du cycle des dialcoyl-2-2 chloro-3 tétrahydropyrannes par le sodium, ou plus exactement la substitution de l'atome d'halogène par un atome métallique et la transposition du type « anneau-chaîne » qui lui succède conduit aux *alcools primaires* γ*-éthyléniques à chaîne ramifiée* correspondants.

2° L'action des alcools aliphatiques, sous forme d'alcoolate de sodium, sur les alcoyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyrannes affecte aussi l'atome d'halogène placé en α de l'oxygène pontal et donne, avec de bons rendements, les *alcoyl-2 alcoxy-2 chloro-3 tétrahydropyrannes*, relativement instables et se décomposant facilement en alcool et *alcoyl-2 chloro-3* Δ_2 *dihydropyrannes.* La mobilité du groupement alcoxylé est encore accrue par la substitution d'un atome de brome à l'atome de chlore.

3° Les alcoyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyrannes possèdent également une double liaison, très réactive, permettant de repasser facilement aux acétals β-halogénés par fixation d'alcools.

La facilité de rupture du pont oxydique est plus grande dans le cas du méthyl-2 chloro-3 Δ_2 dihydropyranne que dans celui du dérivé non méthylé, et l'action du sodium conduit ainsi à un *alcool* γ*-acétylénique :* l'hexyne-4 ol-1.

Par pyrolyse de l'acétate d'hexénol, on passe au *carbure à la fois éthylénique et acétylénique* correspondant : l'hexène-5 yne-2.

4° L'action de l'eau sur le méthyl-2 dichloro-2-3 tétrahydropyranne entraîne le remplacement de l'atome de chlore α par un groupement OH. Ce dérivé hydroxylé se présente sous la forme d'un mélange en équilibre de la forme cyclique et de la forme linéaire, cette dernière fournissant un aminothiazole hydroxylé par condensation avec la thiourée.

5° L'addition directe d'alcools aliphatiques sur la double liaison des méthyl-2 et phényl-2 Δ_2 dihydropyrannes permet d'obtenir en général, avec de bons rendements, les *alcoyl-2 alcoxy-2 tétrahydropyrannes* dont la structure peut être comparée à celle des glucosides.

L'extension des résultats précédents aux alcoyl-2 Δ_2 dihydropyrannes permettrait notamment les préparations générales des alcools primaires γ-éthyléniques à chaîne ramifiée et celles des alcools primaires γ-acétyléniques encore mal connus.

(Laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Lille).

LIVRES NOUVEAUX

Structure and mechanism in organic chemistry (Structure et mécanismes en Chimie organique), par C. K. Ingold. 1 vol., VII-828 pages, Cornell University Press, édit. New-York, 1953. Prix : 9,75 dollars.

L'ouvrage se décompose en deux parties principales. La première (quatre chapitres, 196 pages) contient une description générale des connaissances actuelles sur la structure des molécules organiques. Après un court rappel du développement des théories de la structure moléculaire et une description des orbitales atomiques l'auteur aborde les différents types des liaisons chimiques. Les préliminaires sont suivis d'un exposé des interactions électroniques qui peuvent se manifester à l'intérieur des molécules et entre elles. Le chapitre suivant est consacré à l'étude des propriétés physiques des molécules et est complété par une description plus détaillée des caractéristiques particulières des noyaux aromatiques.

La deuxième partie de l'ouvrage contient un exposé très complet de la théorie de la réactivité chimique telle qu'elle a été développée depuis des années par l'école anglaise, dont le professeur Ingold est un des principaux animateurs. Les titres de chapitres permettront de se rendre compte de l'importance des sujets examinés : classification des réactifs et des réactions (24 p.), substitution aromatique électrophile (85 p.), substitution aliphatique nucléophile (113 p.), réactions d'éliminations (54 p.), réarrangements moléculaires dans les systèmes saturés (56 p.), dans les systèmes non saturés (73 p.), dans les systèmes aromatiques (43 p.), réactions d'additions (77 p.), les acides et les bases (29 p.), réactions du groupe carbonyle (46 p.), substitution aromatique nucléophile (20 p.).

Alors que la partie de l'ouvrage consacrée au problème de la structure moléculaire ne contient pas d'éléments nouveaux, que l'on ne trouve dans des livres analogues d'autres auteurs, la partie consacrée au problème de la réactivité chimique constitue un des exposés les plus complets, homogènes et séduisants qui ait été publiés jusqu'ici sur ce sujet. La documentation est très abondante, extrêmement soi-

gnée, des données numériques précises sont reproduites chaque fois que cela est possible. Il est douteux que l'on puisse faire mieux en matière d'interprétation qualitative d'un ensemble aussi vaste de données expérimentales quantitatives. Le lecteur français appréciera également de trouver dans une publication unique, illustrée par de nombreux exemples, un exposé de la nomenclature, assez complexe, utilisée par l'école anglaise.

A part quelques allusions à des exemples classiques, présentés d'ailleurs sous leur forme la plus élémentaire il n'est pas fait usage dans l'interprétation de la structure des molécules conjuguées ou de leur réactivité des résultats des calculs quantiques. On ne saurait pas trouver d'objection à une telle limitation du sujet, n'étaient les raisons que l'auteur en donne. En effet le professeur Ingold dit ne pas faire appel aux résultats des calculs parce que « le meilleur compromis n'a pas encore été obtenu dans ce domaine entre la simplicité et la précision » ou, en ce qui concerne par exemple le sujet important de l'effet directeur des substituants parce qu'il estime « que les calculs n'y ont pas encore dépassé le stade d'exploration ». Affirmations surprenantes. Nous avons aujourd'hui à notre disposition des méthodes quantiques simples d'une précision limitée et des méthodes relativement complexes d'une précision plus grande. Il n'y a guère de raison pour que des méthodes simples traduisent avec grande précision des phénomènes très complexes et il faut savoir choisir la méthode d'étude en fonction du problème que l'on se propose de résoudre. L'appel aux résultats de la théorie quantitative éviterait à l'auteur des faux-pas redoutables. Ainsi lorsqu'il affirme par exemple que la réactivité des carbones méso de l'anthracène est due « presque certainement » à l'importance de la formule dewarienne correspondante il utilise le langage le plus simple peut-être mais le moins précis en même temps. Or il y a plusieurs années déjà que ce problème a été résolu, très élégamment d'ailleurs, par la théorie quantitative. Et lorsqu'il affirme que des considérations qualitatives lui font prévoir que les propriétés physicochimiques de l'azulène devraient placer ce composé entre les aromatiques et les oléfines il commet une erreur que l'utilisation de la méthode des orbitales moléculaires lui aurait permis d'éviter. Bien sûr, l'énergie de résonance de l'azulène est plus faible que celle du naphtalène, mais en même temps l'azulène absorbe vers des longueurs d'onde plus grandes que le naphtalène, son anisotropie diamagnétique est plus élevée que celle du naphtalène, son potentiel d'oxydo-réduction plus bas, c'est un hydrocarbure polaire, etc., diversité de comportement que les calculs prévoient et que la théorie qualitative a des difficultés même à interpréter. Quant au problème de l'effet directeur des substituants le point de vue de l'auteur est d'autant plus étonnant qu'il est justifié par deux réfé-

rences dont la plus récente date de 1940 car c'est à peu près depuis cette date que les développements de la théorie dans ce domaine ont amené les calculs largement au delà du stade de simple exploration. Aujourd'hui la théorie quantique de l'action de substituants, bien qu'imparfaite encore bien sûr, reçoit des problèmes devant lesquels la théorie qualitative est impuissante.

Ce défaut de présentation, qui ne sera d'ailleurs un défaut que pour une certaine catégorie de lecteurs, ne doit pas nous faire perdre de vue l'importance réelle de ce livre. La lecture est recommandée à tous les chimistes organiciens. Quelle que soit leur spécialité ils y trouveront un abondant matériel de documentation et de nombreux sujets de réflexion.

B. Pullman.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1954, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1896. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 2961. — 6-1954.

UTILISATION DES COURBES DE POLARISATION EN CHIMIE ANALYTIQUE [1]

Par Jacques COURSIER

INTRODUCTION

Les grandeurs numériques calculables à partir des données thermodynamiques permettent de prévoir les conditions d'équilibre d'un système physico-chimique ainsi que les grandeurs caractéristiques relatives à ce système.

Lors des applications pratiques, ces indications sont suffisantes lorsque les équilibres s'établissent rapidement, ce qui est généralement le cas pour les réactions d'échange d'ions ou de protons.

Par contre, les réactions d'oxydo-réduction sont souvent lentes. Or, il est remarquable que, dans de nombreux cas, les systèmes rédox présentant une certaine inertie chimique possèdent également une inertie électrochimique. La première est caractérisée par une faible vitesse de réaction dans de nombreux cas, la seconde par une forte surtension ou, ce qui revient au même, une faible densité de courant au potentiel d'équilibre.

Nous avons donc pensé qu'il pourrait être utile de définir un système rédox en vue de son utilisation en chimie non seulement par son potentiel d'équilibre, mais aussi par une grandeur cinétique qui serait fournie par les courbes de polarisation comme c'est le cas pour les phénomènes de corrosion (1).

La connaissance des courbes de polarisation s'est révélée fondamentale pour la prévision des réactions chimiques effectuées en présence de l'électrode et des réactions entre une phase métallique et une solution oxydante.

De plus, la non-identité entre les réactions chimiques et électrochimiques peut être mise à profit pour accélérer soit une réaction chimique lente (catalyse hétérogène), soit une réaction électrochimique.

Enfin, on sait que la connaissance des courbes de polarisation est

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 16 décembre 1953.

Ann. de Chim., 12e série, t. 9 (Juillet-Août 1954). 23
blication périodique bimestrielle.

indispensable pour la compréhension des méthodes électrochimiques d'analyse : polarographie (où l'on utilise directement la courbe), potentiométrie à intensité constante (2), ampérométrie (3), électrolyse (4), coulométrie (5). Il nous a été possible d'interpréter les phénomènes observés en potentiométrie classique (intensité nulle) tant au cours des déterminations des potentiels d'oxydo-réduction qu'au cours des dosages.

COURBES DE POLARISATION

Les courbes de polarisation représentent les variations de l'intensité (ou de la densité) du courant d'électrolyse en fonction du potentiel imposé à l'électrode considérée.

Nous allons brièvement rappeler les équations générales relatives à ces courbes après avoir donné un certain nombre de définitions et de conventions.

DÉFINITIONS ET CONVENTIONS

L'anode est l'électrode où les phénomènes d'oxydation prédominent par rapport aux phénomènes de réduction. La cathode est l'électrode à laquelle les réductions prédominent.

Dans tout ce qui suit, les potentiels sont rapportés à l'électrode normale à hydrogène. Dans les figures, ils sont portés en abscisses (potentiels croissants, plus oxydants, vers la droite) et les intensités en ordonnées. Les courants d'oxydation (intensités anodiques comptées positivement) sont situés au-dessus de l'axe des abscisses et les courants de réduction (intensités cathodiques comptées négativement) au-dessous.

Toutes les mesures étant effectuées avec la même électrode ou des électrodes de mêmes dimensions, nous avons porté en ordonnées les intensités et non les densités de courant.

ÉQUATIONS DES COURBES DE POLARISATION

L'électrolyse met en jeu plusieurs phénomènes : l'échange d'électrons à l'électrode, le déplacement des ions ou des molécules au sein de la solution (migration et diffusion), enfin, il peut y avoir des réactions chimiques avant ou après l'échange d'électrons. Chacun de ces facteurs intervient pour limiter la vitesse d'électrolyse c'est-à-dire la densité du courant.

Le courant de migration des ions réagissant à l'électrode peut

toujours être rendu négligeable par addition d'un excès d'électrolyte indifférent à la solution. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans les formules qui vont suivre.

Les réactions pouvant avoir lieu avant ou après l'échange d'électrons à l'électrode (tautomérisation, formation ou dissociation de complexe, réaction avec un des ions de la solution, etc.) peuvent modifier l'allure des courbes de polarisation. Nous laisserons de côté ce cas, qui a été étudié par un certain nombre d'auteurs (6) et qui ne présente pas d'intérêt pour la suite de ce travail.

Avec ces restrictions, seules la décharge et la diffusion des ions peuvent intervenir pour limiter la vitesse d'électrolyse.

DÉCHARGE DES IONS

Soit le système oxydo-réducteur :

$$Ox + n_T e \rightleftarrows \text{Red}$$

dont le potentiel normal d'équilibre est E_0 et considérons l'oxydation électrochimique de la forme réduite : cette réaction exige une certaine énergie d'activation (7). La densité du courant d'électrolyse en fonction du potentiel de l'électrode peut être mise sous la forme (7, 8) :

$$(1) \qquad i = k n_T F \mid \text{Red} \mid . \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} E\right)$$

où : k est une constante qui dépend en particulier du choix de l'origine des potentiels et de l'énergie d'activation,

$\mid$ Red $\mid$, l'activité du réducteur dans la solution supposée homogène,

n_T, le nombre total d'électrons mis en jeu dans la réaction globale à l'électrode,

F, le Faraday,

β, le coefficient de transfert,

n, le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction la plus lente ($n \leq n_T$).

R, la constante des gaz parfaits,

T, la température absolue.

Si i_0 est la densité de courant lorsque l'activité du réducteur est égale à l'unité et lorsque le potentiel imposé à l'électrode est égal au potentiel normal d'équilibre du système, l'équation précédente peut se mettre sous la forme :

$$(1') \qquad i = i_0 \mid \text{Red} \mid . \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} v\right)$$

en posant $v = E - E_0$.

Mais pour un potentiel d'électrode fixé le réducteur et l'oxydant peuvent être simultanément oxydés et réduits à l'électrode, de sorte

que la vitesse de réaction est la somme algébrique des deux vitesses partielles (7, 8) :

$$i = kn_T F \mid \mathrm{Red} \mid . \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} E\right) - k' n_T F \mid O\alpha \mid . \exp\left(-\frac{\alpha n' F}{RT} E\right)$$

que l'on peut écrire :

$$i = i_0 \mid \mathrm{Red} \mid . \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} v\right) - i_0 \mid O\alpha \mid . \exp\left(-\frac{\alpha n' F}{RT} v\right).$$

DIFFUSION DES IONS

Lorsqu'il y a un excès d'électrolyte indifférent, les activités du réducteur, par exemple, au sein de la solution et au contact de l'électrode suivent la loi de diffusion de Fick pour chaque densité de courant (9). On peut donc écrire :

$$i = k_d n_T F . [\mid \mathrm{Red} \mid - \mid \mathrm{Red} \mid_{él}]$$

k_d étant le coefficient de diffusion du réducteur et $\mid \mathrm{Red} \mid_{él}$ son activité au voisinage de l'électrode. Lorsque celle-ci est nulle (il arrive autant d'ions qu'il en disparaît à l'électrode), la vitesse d'électrolyse ne peut plus augmenter et elle est égale au courant de diffusion :

$$i_d = k_d n_T F \mid \mathrm{Red} \mid.$$

Pour un oxydant on aurait :

$$i'_d = -k'_d n_T F \mid O\alpha \mid.$$

CAS GÉNÉRAL

Pratiquement, la vitesse d'électrolyse est limitée par le phénomène le plus lent et il n'est pas toujours possible de les envisager séparément comme nous venons de le faire. Il faut considérer simultanément ces deux facteurs. Dans ce cas, on peut montrer (10, 11) que la densité de courant et la surtension v sont liées par une relation à laquelle on peut donner la forme :

$$i = \frac{\mid \mathrm{Red} \mid . \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} v\right) - \mid O\alpha \mid . \exp\left(-\frac{\alpha n' F}{RT} v\right)}{\frac{1}{i_0} + \frac{\exp\left(\frac{\beta n F}{RT} v\right)}{i_{0d}} - \frac{\exp\left(-\frac{\alpha n' F}{RT} v\right)}{i'_{0d}}} \qquad (2)$$

où $i_0{}^d$ et i'_{0d} sont les densités de courant de diffusion lorsque les activités des formes réduite et oxydée sont égales à l'unité.

Remarque. — Lorsque l'électrode est électriquement isolée ($i = 0$), elle prend par rapport à la solution un potentiel d'équilibre qui, d'après l'équation 2, est égal à :

$$E = E_0 + \frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)F} \operatorname{Log} \frac{|\ Ox\ |}{|\ \text{Red}\ |}$$

avec :

$$E_0 = \frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)F} \operatorname{Log} \frac{k'}{k}.$$

S'il n'y a pas de réactions intermédiaires lentes, $n = n' = n_T$, on retrouve la formule de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{|\ Ox\ |}{|\ \text{Red}\ |}.$$

La formule 2 est difficilement utilisable, mais en faisant certaines approximations, il est possible de la mettre sous une forme plus maniable. Pour cela, on peut diviser, d'une façon arbitraire, les systèmes rédox en deux catégories : ceux à grande densité d'échange $i_0 (i_0 \gg i_{0d}$ et $i'_{0d})$ et ceux à faible $i_0 (i_0 \ll i_{0d}$ et $i'_{0d})$.

Pour les premiers, un courant i important peut être obtenu sans que le potentiel soit trop éloigné du potentiel d'équilibre. Dans ces conditions $1/i_0$ peut être négligé (11, 12) devant les deux autres termes du dénominateur de l'équation 2 qui peut alors s'écrire :

$$(3) \qquad E = E_0 + \frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)F} \operatorname{Log} \frac{i_{0d}}{-i'_{0d}} + \frac{RT}{(\alpha n' + \beta n)F} \operatorname{Log} \frac{i - i'_d}{i_d - i}.$$

Dans ce cas, même si le réducteur est seul en solution, par exemple, on ne peut pas négliger l'influence de l'ion antagoniste. En particulier dans la pente des courbes représentant le potentiel en fonction de $\operatorname{Log} \frac{i}{i_d - i}$ intervient la somme $(\alpha n' + \beta n)$ et non pas le produit βn seul. On ne peut en aucun cas négliger les phénomènes de diffusion.

En ce qui concerne les systèmes à faible i_0, lorsque le potentiel de l'électrode n'est pas trop éloigné du potentiel d'équilibre, la densité du courant i est petite et il faut des surtensions non négligeables pour que i devienne notable (vis-à-vis de i_d). Dans ces conditions, le troisième terme du dénominateur de l'équation 2 pouvant être négligé (11, 12), lorsque l'on a un réducteur seul en solution, l'équation de la courbe d'oxydation anodique peut se mettre sous la forme :

$$(4) \qquad E = E_0 + \frac{RT}{\beta n F} \operatorname{Log} \frac{i_{0d}}{i_0} + \frac{RF}{\beta n F} \operatorname{Log} \frac{i}{i_d - i}.$$

Avec la même approximation l'équation de la courbe de réduction d'un oxydant seul peut être mise sous la forme :

$$(5) \qquad E = E_0 - \frac{RF}{\alpha n' F} \operatorname{Log} \frac{-i''_{0d}}{i_0} + \frac{RF}{\alpha n' F} \operatorname{Log} \frac{i'_d - i}{i} .$$

On montre aisément que les courbes représentatives des fonctions 4 et 5 présentent un point d'inflexion lorsque respectivement $i = i_d/2$

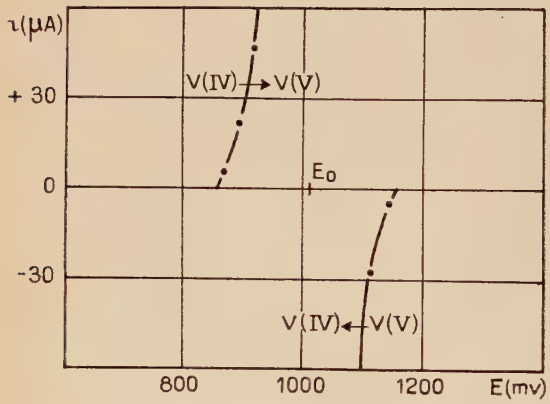


Fig. 1.

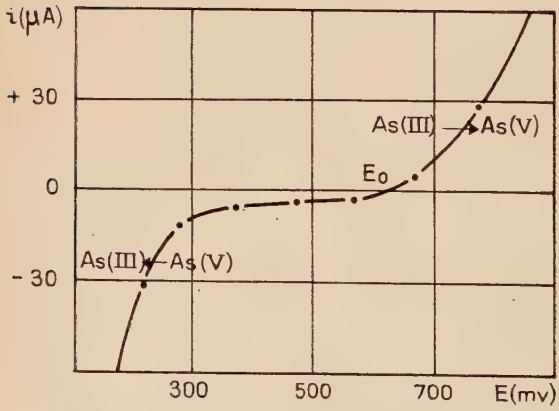


Fig. 2.

ou $i = i''_d/2$. Les potentiels correspondants appelés potentiels de demi-vague ont pour valeur :

$$E_{1/2\ \text{anod}} = E_0 + \frac{RT}{\beta n F} \operatorname{Log} \frac{i_{0d}}{i_0}$$

$$E_{1/2\ \text{cath}} = E_0 - \frac{RT}{\alpha n' F} \operatorname{Log} \frac{-i''_{0d}}{i_0} .$$

Et leur différence :

$$E_{1/2\ anod} - E_{1/2\ cath} = \frac{RT}{(\alpha n' \times \beta n)F} \operatorname{Log} \frac{i_{0d}}{i_0}$$

si $i_{0d} = -i''_{0d}$ c'est-à-dire si les coefficients de diffusion du réducteur et de l'oxydant sont égaux.

On peut donc caractériser un système oxydo-réducteur soit par i_0 soit par la différence des potentiels de demi-vague. Nous garderons la première définition qui nous sera plus utile par la suite.

Dans certains cas le processus à l'électrode suit une loi complexe. Les formules précédentes ne sont plus valables mais qualitativement nos raisonnements resteront les mêmes.

Sur la figure 1 sont représentées les courbes de polarisation des ions de V(IV) et V(V) 0,1 M en milieu $HClO_4$M et sur la figure 2 celles des acides arsénique et arsénieux 0,1 M au même *p*H et vis-à-vis de la même électrode de platine platiné.

Il est clair que le premier système est à grande i_0 et le second à faible i_0. Nous serons parfois amenés à désigner ces systèmes sous les termes de « rapide » et « lent ». Nous reviendrons ultérieurement sur ce dernier point (p. 392).

COURBES DE L'EAU. CLASSIFICATION DES OXYDANTS ET DES RÉDUCTEURS

L'eau peut être considérée comme oxydant et comme réducteur. On peut tracer les courbes de polarisation correspondantes.

Il est possible de classer relativement à une électrode donnée, les oxydants et les réducteurs en trois catégories par rapport à l'eau :

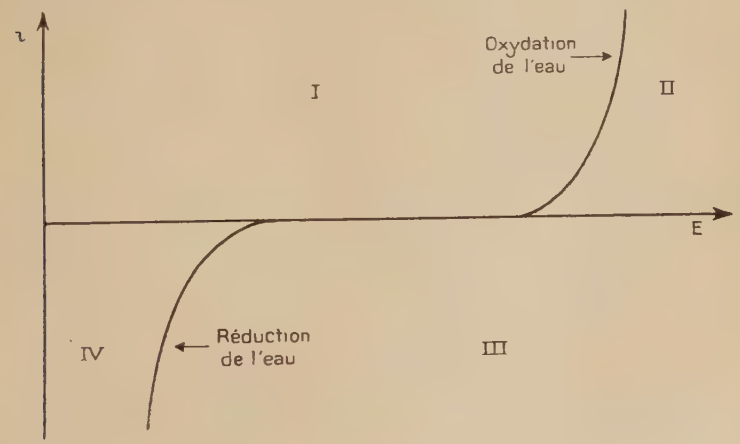


Fig. 3.

Dans le cas des oxydants (zone cathodique) citons d'abord ceux qui réagissent chimiquement sur l'eau et, par conséquent, n'existent pas en solution aqueuse, comme par exemple le fluor. Pour d'autres, la courbe de polarisation se situe à des potentiels supérieurs à ceux de la courbe de réduction de l'eau, comme le fer ferrique (13). Enfin, ceux dont la courbe se trouverait au delà de la courbe de réduction de l'eau comme le tétrathionate (14).

On raisonnerait de la même façon en ce qui concerne les réducteurs (zone anodique). Il est alors possible de définir quatre régions (fig. 3) dépendant de la nature de l'électrode :

Région I. — Réducteurs dont on peut tracer la courbe de polarisation.

Région II. — Réducteurs dont on ne peut pas tracer la courbe de polarisation.

Région III. — Oxydants dont on peut tracer la courbe de polarisation.

Région IV. — Oxydants dont on ne peut pas tracer la courbe de polarisation.

Nous dirons qu'un corps (molécule ou ion) est électroactif vis-à-vis d'une électrode donnée, lorsqu'il est possible de tracer directement la courbe de polarisation correspondante sur l'électrode envisagée. En se reportant au schéma précédent (fig. 3), les réducteurs électroactifs se situent dans la région I et les oxydants dans la région III.

POTENTIEL D'UNE ÉLECTRODE ÉLECTRIQUEMENT ISOLÉE

Considérons une solution contenant différents corps électroactifs ne réagissant pas chimiquement ou tout au moins très lentement. Plongeons une électrode dans cette solution. Elle prend un potentiel mixte (15, 16) *instantané* tel que la somme des intensités anodiques soit égale à la somme des intensités cathodiques puisqu'il ne peut pas y avoir de courant. Ce qui revient à dire qu'à un instant donné, l'échange d'électrons par l'intermédiaire de l'électrode est un état de régime : si en une seconde l'ensemble des réducteurs présents en solution cède n électrons à l'électrode, celle-ci en fournit n pendant le même temps à l'ensemble des oxydants.

Dans ce bilan, il faut faire intervenir la courbe de polarisation de chaque corps électroactif relativement à l'électrode envisagée. L'eau peut intervenir soit comme oxydant, soit comme réducteur ; son rôle est extrêmement important, en particulier en potentiométrie classique.

APPAREILLAGE

Le montage est constitué de deux circuits électriques : un circuit d'électrolyse et un circuit servant à la détermination du potentiel de l'électrode.

CIRCUIT D'ÉLECTROLYSE

Un potentiomètre peut fixer la tension d'électrolyse entre — 3 V et + 3 V à 1 mV près.

Un galvanomètre Sefram permet de mesurer les intensités de courant jusqu'à 1,5 mA. La sensibilité maximum correspond à $2{,}5.10^{-9}$ A par millimètre.

Dans le circuit électrique, la solution à étudier est située entre l'électrode indicatrice et une électrode au calomel. Le contact électrique entre cette dernière et la solution est réalisé par un pont à chlorure de potassium saturé et un pont de gélose 0,5 M en chlorure de potassium.

La cellule d'électrolyse est donc constituée par la pile :

Electrode indicatrice	Solution à étudier	Pont de gélose KCl 0,5 M	KCl saturé	Hg_2Cl_2	Hg

DÉTERMINATION DU POTENTIEL DE L'ÉLECTRODE INDICATRICE

Afin de ne pas être obligé d'effectuer la correction de chute ohmique, le potentiel de cette électrode est déterminé par rapport à une troisième électrode par une méthode d'opposition.

Le circuit est constitué par un potentiomètre et par la pile :

Hg	Hg_2SO_4	Na_2SO_4 saturé	Pont de gélose Na_2SO_4 20 p. 100	Solution à étudier	Electrode indicatrice

ÉLECTRODE INDICATRICE

C'est un fil métallique, de platine par exemple, soudé horizontalement à un tube de verre vertical rempli de mercure pour établir le contact électrique.

Le fil de platine utilisé a 0,8 mm de diamètre et 5 mm de long. Les autres électrodes employées ont sensiblement les mêmes dimensions.

Le tube de verre tourne autour de son axe à la vitesse constante de 450 tours/min.

L'oxygène atmosphérique perturbant dans certains cas les mesures, il est prévu une arrivée d'azote dans le récipient contenant la solution à étudier.

RÉACTIONS CHIMIQUES ET RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

I. — ESSAI DE RAPPROCHEMENT ENTRE LES RÉACTIONS CHIMIQUES ET LES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

Le problème de la prévision des réactions chimiques en solution au moyen des données électrochimiques a déjà été abordé par de nombreux auteurs ; voir en particulier : Bancroft (17), Michaelis (18), Conant (19), Thiesse (20), Charlot (21), Gauguin (22).

S'il y avait identité de mécanisme entre les réactions chimiques et électrochimiques, la connaissance des courbes de polarisation des différents corps envisagés permettrait de prévoir, au moins qualitativement, le comportement chimique de ces corps en présence les uns des autres.

Réactions électrochimiques.

Supposons connues les courbes de polarisation d'un réducteur Red et de deux oxydants Ox_1 et Ox_2 vis-à-vis d'une électrode donnée. Sur la figure 4 on voit que la réaction entre Red et Ox_1 d'une part et Red et Ox_2 d'autre part, s'effectue par *l'intermédiaire de l'électrode* avec respectivement les vitesses i_1 et i_2.

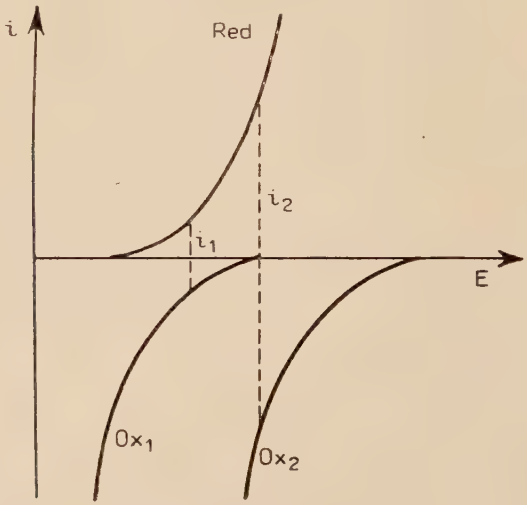


Fig. 4.

Réactions chimiques.

Comme dans le cas précédent, on peut d'après les potentiels d'équilibre, prévoir les réactions possibles, mais on ne peut avoir aucun renseignement sur la vitesse de la réaction qui dépend du réducteur et de l'oxydant envisagés.

Or on sait que qualitativement il existe certaines analogies entre les processus chimique et électrochimique puisqu'il est parfois possible de définir un potentiel d'oxydation ou de réduction pour un réducteur ou un oxydant (18 à 22). On pouvait espérer que les courbes

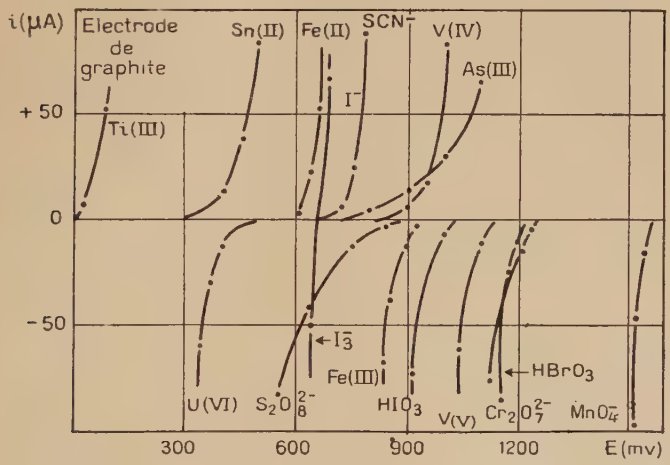


Fig. 5.

de polarisation, qui font intervenir une grandeur cinétique (densité de courant) permettraient de préciser davantage les similitudes précédemment observées. Par exemple, en se reportant à la figure 4, Ox_2 réagirait *chimiquement* plus rapidement que Ox_1 sur Red.

Cependant, on sait que les surtensions d'une espèce chimique déterminée dépendent de la nature physico-chimique de l'électrode.

Toutefois, on pouvait espérer que les courbes de polarisation se déplaceraient dans le même sens en utilisant deux électrodes de natures différentes et que la non-identité entre les mécanismes chimique et électrochimique pouvait à quelques exceptions près, être négligée en première approximation par les chimistes. En effet, pour aborder le problème de la prévision des réactions, c'est-à-dire de savoir si une réaction, possible d'après les potentiels d'équilibre,

s'effectue en un temps acceptable, une précision d'environ 50 mV serait suffisante.

Afin de préciser les analogies et les différences, nous avons tracé les courbes de polarisation d'un certain nombre de corps en milieu $HClO_4$ M sur une électrode de graphite tournante.

La figure 5 indique quelques-unes des courbes obtenues pour des solutions 0,1 M.

Ensuite, nous avons mis en présence les différents réducteurs et oxydants pour étudier leur comportement chimique. Nous avons observé des cas d'analogies et des différences dont nous citons quelques exemples :

Exemples d'analogies. — Les potentiels calculés des systèmes chlorate/chlore, bromate/brome, iodate/iode sont respectivement égaux à 1,47 V, 1,52 V et 1,19 V à *p*H 0.

Or on sait que les chlorates ont en général une vitesse de réaction presque nulle sauf en milieu très acide ($pH \leqslant 0$) où ils sont réduits, par exemple par le fer ferreux, l'acide sulfureux et l'acide nitreux. Les bromates agissent jusque vers *p*H 3 avec une vitesse « notable » sur les iodures et les bromures par exemple. Au-dessus de *p*H 3 ils agissent lentement. Enfin les iodates ne réagissent très lentement qu'au-dessus de *p*H 5. Par exemple, à *p*H 4,8 ils oxydent encore quantitativement les iodures (23).

Nous avons constaté qu'en milieu $HClO_4$ M le chlorate n'est pas électroactif. En effet, il est impossible de tracer la courbe de polarisation correspondante, l'eau étant réduite au préalable. Sur la figure 5 on remarque que la courbe du bromate se trouve à des potentiels supérieurs à ceux de la réduction de l'iodate. De plus, nous avons observé qu'au-dessus de *p*H 1,8 le bromate n'est plus électroactif tandis qu'à *p*H 5,1 il est encore possible de réduire électrochimiquement l'ion IO_3^-.

Nous avons constaté que les vitesses de réduction du permanganate, du bromate, de l'iodate et du chlorate par les ions vanadyle sont dans l'ordre :

$$MnO_4^- > BrO_3^- > IO_3^- > ClO_3^-$$

ce qui est en parfait accord avec les courbes de polarisation obtenues figure 5.

De même, les vitesses de réaction des ions MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ et VO_2^+ avec le thiocyanate sont dans l'ordre :

$$MnO_4^- > Cr_2O_7^{2-} > VO_2^+.$$

Ces résultats mettent en évidence le parallélisme existant entre les réactions chimiques et électrochimiques envisagées ci-dessus.

Exemples de différences. — Le fer ferrique dont la courbe de polarisation se situe à des potentiels supérieurs à ceux de la courbe de l'iode (fig. 5) réagit plus lentement que ce dernier sur l'étain stanneux. Si l'on introduit une goutte d'iode dans une solution stanneuse, l'halogène est instantanément réduit tandis que la réduction de Fe(III) n'est complète qu'en 2 min.

On sait, de plus, que le dosage de l'ion Sn(II) à l'aide d'une solution titrée d'iode est possible tandis que dans le cas du fer ferrique, il faut ajouter un excès de réactif (pour rendre la réaction quantitative) et doser en retour le fer ferreux formé.

Par contre, l'hydroxylamine dont la courbe de polarisation est voisine de la courbe d'oxydation de l'eau est oxydée par le fer ferrique et le vanadate dont les courbes se situent vers des potentiels moins élevés.

Enfin, signalons le cas des systèmes Ti(III)/Ti(IV) et I_3^-/I^-. Malgré l'écart important de potentiel (environ 600 mV) entre les courbes de polarisation (fig. 5) de Ti(III) et I_3^-, la vitesse de réaction chimique de l'iode avec le titane titaneux est très faible.

En définitive, il ressort des expériences précédentes, que si dans de nombreux cas il existe un parallélisme entre les processus électrochimique et chimique, les données relatives au premier pour un certain nombre de corps ne sont pas suffisantes pour prévoir, même qualitativement, leur comportement chimique.

Cependant, la connaissance des courbes de polarisation est fondamentale pour l'étude des réactions chimiques effectuées en présence de l'électrode.

II. — RÉACTION CHIMIQUE EN PRÉSENCE DE L'ÉLECTRODE. CATALYSE HÉTÉROGÈNE

Considérons les courbes de polarisation du titane (III) et de l'iode sur l'électrode de graphite. Si l'on plonge l'électrode précédente dans une solution contenant les ions Ti(III) et I_3^-, elle prend un potentiel instantané tel que la somme des intensités anodique et cathodique soit nulle d'après ce qui a été dit précédemment (p. 360). Mais à ce potentiel Ti(III) est oxydé en Ti(IV) et l'iode est réduit en iodure sur l'électrode, tous deux avec une vitesse notable. Ce qui revient à dire que la réaction :

$$Ti(III) + I^\circ \rightleftarrows Ti(IV) + I^-$$

qui a lieu chimiquement avec une vitesse très faible s'effectue par l'intermédiaire de l'électrode avec une vitesse notable, l'électrode facilitant l'échange d'électrons. Donc, *la connaissance des courbes de*

polarisation sur une électrode donnée permet de prévoir les réactions chimiques effectuées en présence de cette électrode.

Autrement dit : dans un certain nombre de cas, *le phénomène de catalyse hétérogène des réactions d'oxydo-réduction consiste à remplacer une réaction chimique lente par un processus électrochimique plus rapide et cette catalyse serait prévisible à partir des courbes de polarisation.*

De plus, on peut supposer, qu'au moins dans un certain nombre de cas, le catalyseur doit nécessairement conduire le courant. Nous avons effectivement constaté que la réaction précédente est catalysée par le graphite, le platine poli, le carborundum, mais ne l'est pas par exemple par l'alumine ou la magnésie calcinées.

Ce phénomène de catalyse électrochimique a déjà été envisagé du point de vue théorique par Weydema et Pourbaix en ce qui concerne la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène (24).

III. — INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉLECTRODE SUR LA VITESSE DE RÉACTION

Lorsque l'on désire augmenter le plus possible la vitesse d'une réaction catalytique, il faut déplacer la courbe de polarisation du réducteur mis en jeu vers les potentiels négatifs et celle de l'oxydant vers des potentiels plus positifs ; l'intensité de courant anodique (ou cathodique puisqu'elles sont égales) est alors maximum au potentiel instantané pris par le catalyseur. Cette intensité représente le nombre d'électrons échangés par unité de temps c'est-à-dire la vitesse de la réaction.

Pour déplacer les courbes de polarisation, il est possible d'agir sur différents facteurs : pour une électrode déterminée, la réaction sera d'autant plus rapide que les dimensions de l'électrode seront plus grandes ; la nature propre de l'électrode peut également intervenir. On sait, que d'une façon générale, le pouvoir catalytique du platine platiné est bien supérieur à celui du platine poli. Donc, on peut prévoir que si l'on trace les courbes de polarisation de différents corps sur des électrodes de platine poli et de platine platiné, celles obtenues avec cette dernière seront décalées par rapport aux courbes obtenues avec la première vers des potentiels plus élevés pour les oxydants et plus bas pour les réducteurs.

Enfin, peuvent intervenir des phénomènes sélectifs qui dépendent simultanément de la nature physico-chimique de l'électrode et de l'espèce chimique envisagée.

Avant d'aborder ces différents points, nous allons donner deux définitions que nous utiliserons par la suite. Soit une électrode dont la nature physico-chimique est relativement bien déterminée : platine

poli par exemple. Nous appellerons « surface apparente » d'une électrode sa surface géométrique macroscopique. Mais, pour interpréter le phénomène de décharge des ions ou des molécules à l'électrode, il faut faire intervenir sa surface microscopique. Nous appellerons « surface active » de l'électrode, la surface microscopique qui intervient effectivement dans la décharge d'un ion considéré. Remarquons que le rapport de ces deux grandeurs peut être supérieur ou inférieur à l'unité.

Autrement dit, la surface active renseigne sur les propriétés spécifiques et la surface apparente sur les dimensions de l'électrode. Le chimiste a à sa disposition ces deux facteurs. Augmenter la surface active, c'est-à-dire changer judicieusement la nature de l'électrode, ou augmenter la surface apparente d'une électrode donnée, c'est-à-dire augmenter ses dimensions, revient à déplacer les courbes de polarisation des corps envisagés dans le même sens.

Ceci étant posé, nous allons essayer de préciser l'influence de ces différents facteurs.

Influence de la surface apparente.

Son influence est pratiquement évidente. En effet, si nous considérons une réaction s'effectuant par l'intermédiaire de l'électrode, le nombre des chocs utiles des corps entrant en réaction est proportionnel à sa surface.

Autrement dit, pour un catalyseur pulvérulent homogène, le temps nécessaire pour que la réaction atteigne un certain degré d'avancement est inversement proportionnel à la quantité de catalyseur utilisé.

Il est d'ailleurs possible, dans certains cas, de retrouver ce résultat à partir de l'équation des courbes de polarisation (25).

Influence de la surface active.

Il semble que cette influence puisse se diviser en deux termes : l'état de surface pour une nature chimique de l'électrode déterminée et la nature chimique de l'électrode.

Influence de l'état de surface. — Nous avons étudié deux états superficiels pour une électrode de même nature : platine poli et platine platiné.

Pour cela, nous avons tracé les courbes de polarisation d'un certain nombre de corps à la concentration 0,1 M en milieu $HClO_4$ M sur des

électrodes de platine poli (fig. 6) et de platine platiné (fig. 7) de dimensions sensiblement égales.

Les résultats obtenus (2e colonne du tableau I) montrent que les produits $\alpha n'$ et βn intervenant dans l'exponentielle de l'équation des courbes de polarisation semblent, en première approximation, indé-

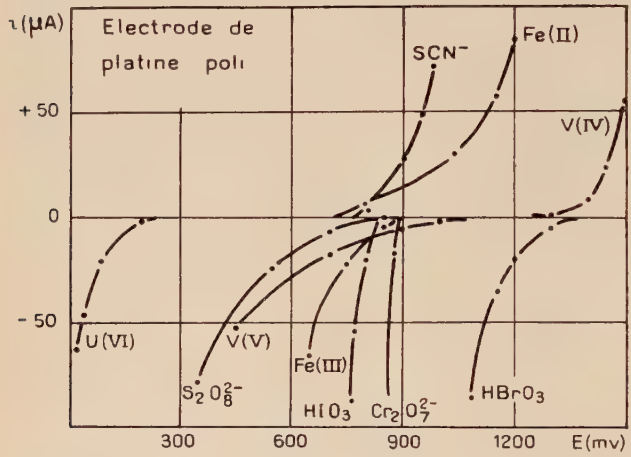


Fig. 6.

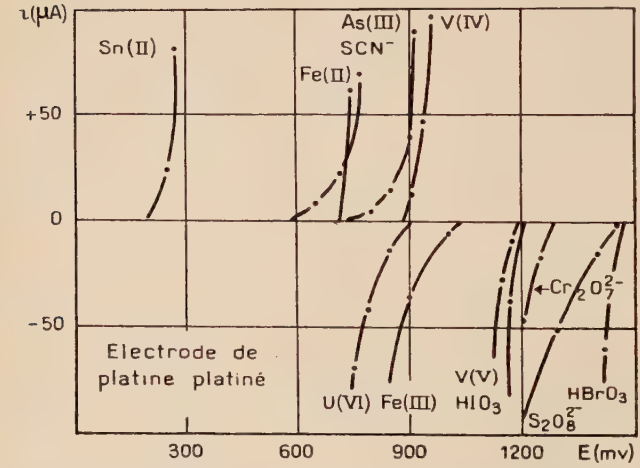


Fig. 7.

pendants de l'électrode, le vanadate faisant exception. Ceci semble être en accord avec les résultats expérimentaux de nombreux auteurs (26).

Il en résulte que l'on peut comparer les surfaces actives de différentes électrodes. En effet, si l'on se place à des potentiels tels que

l'équation 1 (p. 355) soit applicable, les droites représentant la variation du potentiel de l'électrode en fonction du logarithme de l'intensité ont pour pente $\frac{\beta n F}{RT}$. Les droites obtenues pour différentes électrodes sont donc parallèles et le logarithme du rapport des intensités de courant pour un potentiel donné, qui est égal au logarithme du rapport des surfaces actives des électrodes pour l'espèce chimique envisagée, est indépendant du potentiel.

Remarquons que si l'on utilise l'équation 1' (p. 355) qui est identique à l'équation 1, le rapport précédent est égal au rapport des densités de courant i_0 et i'_0 relatives aux électrodes envisagées pour le corps électrolysé. On peut donc parler indifféremment du rapport des surfaces actives de deux électrodes vis-à-vis d'une espèce chimique ou du rapport des densités i_0 de cette espèce chimique vis-à-vis des deux électrodes.

TABLEAU I

Corps électrolysé	$\alpha n'$ ou βn			$\log \frac{S_{Pt\ pl.}}{S_{Pt}}$	$\log \frac{S_{graph.}}{S_{Pt}}$	$\log \frac{S_{Pt\ pl}}{S_{graph.}}$
	Pt	Pt plat.	Graphite			
HIO_3 . .	1,18	1,24	1,14	8,2	3,14	4,85
$S_2O_8^{2-}$ . .	0,21	0,23	0,20	3,1	0,58	2,4
SCN^- . .	1,18	1,47	1,24	3,0	1,65	1,3
UO_2^{2+} . .	0,59	0,65	0,65	7,6	3,3	4,3
$Cr_2O_7^{2-}$ . .	2,36	1,73	1,48	12,7	9,8	2,0
$HBrO_3$ . .	0,32	0,41	0,53	2,1	0	2,35
VO_2^+ . .	0,13	1,47	1,15			
VO^{2+} . .	0,76	0,66	0,64	6,4	5,6	0,66

Si la nature du corps électrolysé n'intervenait pas, ce rapport serait constant. On pourrait, ayant déterminé les courbes de polarisation avec une électrode donnée, obtenir des courbes vis-à-vis d'une autre électrode sans avoir besoin de les tracer toutes expérimentalement.

Les résultats obtenus (3e colonne du tableau I) montrent que même en première approximation, on ne peut pas envisager cette possibilité. Il est certain, comme on le sait déjà, que la surface active du platine platiné est supérieure à celle du platine poli (comparer les courbes fig. 6 et 7) mais il existe en plus un caractère de sélectivité qui est fonction du couple électrode-corps électrolysé et qu'on ne sait pas prévoir *a priori*, ce qui est en accord avec les résultats de von Stackelberg (27).

Ceci est confirmé par le fait que de faibles changements dans l'état superficiel d'une électrode peuvent apporter des modifications profondes à sa surface active comme le prouve l'expérience suivante : les ions stanneux, thiosulfurique, et l'acide arsénieux ne sont pas électroactifs vis-à-vis d'une électrode de platine poli conservée depuis huit jours dans de l'eau distillée, alors que, par exemple, le ferrocyanure et le thiocyanate le sont. Si l'on frotte cette électrode avec du papier abrasif, il est alors possible de tracer les courbes de polarisation correspondantes.

Influence de la nature chimique de l'électrode. — Jusqu'alors, nous n'avons envisagé que deux électrodes du même métal. Si l'on compare deux électrodes de natures chimiques différentes, d'après les résultats précédents, le rapport des surfaces actives, doit nécessairement dépendre simultanément de la nature des électrodes et des espèces chimiques envisagées. A cet effet, nous avons comparé les courbes de polarisation obtenues sur une électrode de graphite (fig. 5) à celles obtenues avec une électrode de platine poli et de platine platiné (colonnes 4 et 5, tableau I).

En conclusion, il ressort des résultats précédents que, même en première approximation, le tracé des courbes de polarisation sur une électrode ne permet pas de prévoir celles obtenues sur une autre électrode. Cependant, comme on le sait déjà, la surface active d'un métal divisé est toujours supérieure à celle d'un métal compact.

Enfin, lorsqu'on est limité par les propriétés spécifiques de l'électrode, c'est-à-dire par sa surface active, on peut jouer sur sa surface apparente, c'est-à-dire sur la quantité de catalyseur.

VARIATIONS DU POTENTIEL MIXTE AVEC LA NATURE DE L'ÉLECTRODE

APPLICATION AU CAS DE DEUX ÉLECTRODES PLONGÉES DANS LA MÊME SOLUTION

Lorsque les formes réduite et oxydée d'un même système oxydo-réducteur sont électroactives, une électrode plongée dans une solution contenant les deux formes, indique un potentiel d'équilibre. Celui-ci doit être indépendant de la nature de l'électrode comme l'a démontré en particulier Piontelli (28).

Lorsqu'il y a plusieurs corps appartenant à des systèmes différents, le potentiel mixte instantané pris par une électrode est tel que la somme des intensités de courant anodique et cathodique des différents

corps électroactifs soit nulle. Ce potentiel dépend de la surface active de l'électrode pour chacun des corps présents en solution, celle-ci étant fonction des propriétés spécifiques de l'électrode envisagée.

Il est alors possible d'interpréter et de prévoir un certain nombre de phénomènes lorsque l'on immerge dans une solution deux électrodes reliées entre elles.

Si les deux électrodes sont identiques, il est bien évident qu'il ne peut y avoir phénomène de courant électrique sans l'apport d'une force électromotrice extérieure puisque, au même instant, elles prennent le même potentiel mixte par rapport à la solution, leurs surfaces actives étant les mêmes pour chacun des constituants de la solution. Par contre, si l'on immerge deux électrodes de natures différentes, isolées l'une de l'autre, elles prennent, par rapport à la solution, des potentiels instantanés non identiques. On peut alors envisager deux cas extrêmes ayant un intérêt pratique.

Lorsque les deux électrodes sont reliées par une très grande résistance, le courant est extrêmement petit, mais on peut mesurer la différence de potentiel existant entre elles. Ce cas correspond à la potentiométrie bimétallique que nous envisagerons dans le chapitre relatif aux dosages potentiométriques (p. 394).

Si, au contraire, les deux électrodes sont court-circuitées, elles se mettent au même potentiel, l'une fonctionne en anode, l'autre en cathode et il peut passer un courant notable. Dans ce dernier cas, selon qu'elles fonctionnent en électrodes inattaquables ou non, on peut envisager trois cas simples correspondant à des phénomènes bien connus. Chaque cas a en pratique deux noms différents, bien qu'il s'agisse du même phénomène, selon que le contact entre les deux électrodes est effectué à l'extérieur ou au sein de la solution.

Une des deux électrodes est inattaquable.

Attaque des métaux à forte surtension d'hydrogène. — On sait, par exemple, que l'aluminium parfaitement pur est attaqué très lentement par l'acide chlorhydrique. Ceci tient au fait que la courbe de réduction des ions H^+ sur une électrode d'aluminium se situe à des potentiels tels que la densité de courant au potentiel E_M (fig. 8) est très faible.

Si le fil d'aluminium est en contact avec du platine, métal pour lequel la surtension de l'hydrogène est très faible, les deux métaux se mettent au même potentiel E'_M auquel les ions H^+ sont réduits sur le platine avec une vitesse notable tandis que l'aluminium fonctionne en anode et passe en solution.

Nous avons observé que les résultats sont analogues si l'on remplace le platine par du molybdène ou de l'acier inoxydable 18 — 8.

De même le fer pur est attaqué lentement par l'acide chlorhydrique 4 N et rapidement s'il est en contact avec du platine. C'est également le même phénomène qui intervient lorsque l'on attaque un duralumin par de l'acide chlorhydrique. On sait, en effet, que l'aluminium passe en solution très rapidement, alors que le cuivre reste quantitativement à l'état métallique.

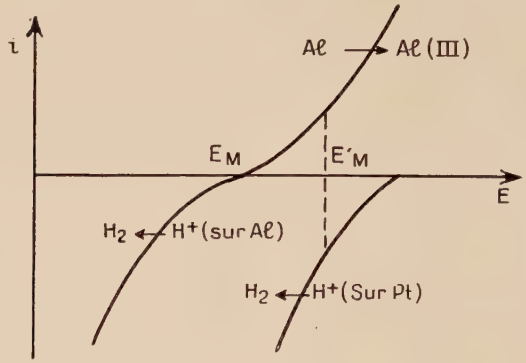


Fig. 8.

Electrolyse interne avec anode soluble. — Les résultats précédents demeurent inchangés si le contact entre les deux métaux s'effectue à l'extérieur de la solution. Ce cas est surtout utilisé dans l'électrolyse avec anode soluble. Lorsqu'il s'agit du dosage d'un métal en solution, par exemple, celui-ci est réduit sur l'électrode inattaquable.

Les deux électrodes sont attaquables.

Protection des métaux par anode réactive. — Ce cas a été étudié particulièrement par Pourbaix (29).

Reprenons l'exemple de l'auteur : il s'agit de la protection du fer en contact avec du zinc (fig. 9). Le fer seul est oxydé par les ions H^+ au potentiel E_M. S'il est en contact avec du zinc, les deux métaux se mettent au même potentiel E'_M. Le zinc est attaqué, mais à ce potentiel l'oxydation du fer est notablement diminuée bien que l'hydrogène se dégage sur ce métal.

Attaque des alliages. — Le métal dont la courbe de polarisation se situe aux potentiels les plus réducteurs est attaqué de préférence à l'autre constituant de l'alliage.

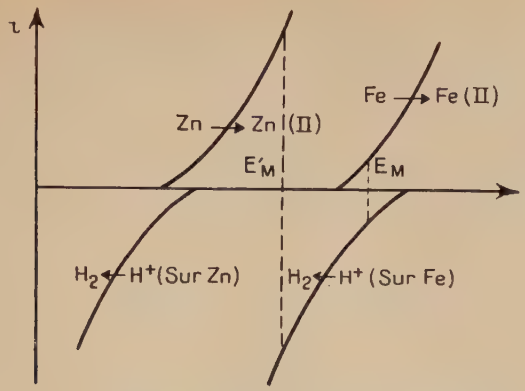


Fig. 9.

Les deux électrodes sont inattaquables.

Catalyseurs mixtes. — Il est possible de justifier l'emploi de plusieurs métaux pour catalyser une réaction. En effet, soient les deux systèmes :

$$Ox_1 + e \rightleftarrows Red_1$$
$$Ox_2 + e \rightleftarrows Red_2$$

et supposons que la réaction :

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftarrows Ox_1 + Red_2$$

soit lente.

Considérons les courbes de polarisation de Red_1 et Ox_2 sur une électrode A (courbes en traits pleins fig. 10). La catalyse de la réaction chimique précédente par A s'effectuera au potentiel E_A avec la densité de courant i_A. Si nous envisageons les courbes de polarisation de Red_1 et Ox_2 sur une électrode B de nature différente (courbes en pointillés), la catalyse par cette électrode aura lieu au potentiel E_B et i_B sera la densité de courant

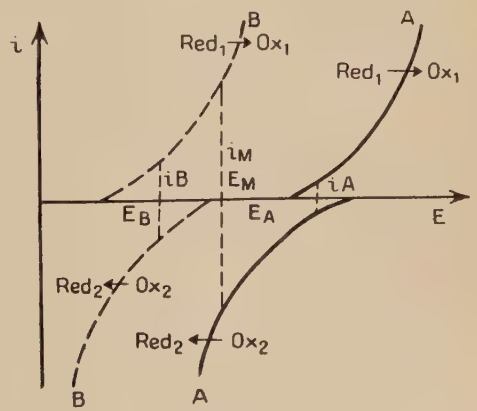


Fig. 10.

correspondante. Mais si les deux électrodes A et B sont en contact, cette fois, la catalyse se fera au potentiel E_M avec une densité de courant i_M supérieure à i_A et i_B. C'est-à-dire, Red_1 cédera ses électrons à B et Ox_2 les fixera sur A.

Electrolyse interne avec deux électrodes inattaquables. — Le raisonnement est identique au précédent. Ce cas semble n'avoir aucun intérêt pratique.

APPLICATIONS CHIMIQUES

UTILISATION DES COURBES DE POLARISATION POUR LA PRÉVISION DES RÉACTIONS CHIMIQUES

Nous avons vu que la connaissance des courbes de polarisation sur une électrode donnée permet de prévoir les réactions chimiques effectuées en présence de l'électrode.

Nous nous sommes proposé de préciser, sur quelques exemples, les possibilités offertes en chimie lorsqu'on se sert des courbes de polarisation.

Cas du système $HAsO_2/H_3AsO_4$.

Le potentiel normal du système As(III)/As(V) est de 0,57 V (30). Or les acides arsénieux et arsénique réagissent lentement dans la plupart des cas et l'équilibre n'est que rarement obtenu en un temps acceptable pour le chimiste. Nous allons voir que l'utilisation d'un catalyseur permet de se rapprocher de ces conditions.

De plus, la connaissance des courbes de polarisation permet de prévoir d'une façon simple l'allure cinétique de la réaction catalysée et indique l'ordre de grandeur de la vitesse initiale de la réaction.

Les vitesses d'oxydation de l'acide arsénieux par le fer ferrique et le vanadate sont très faibles à pH 0.

Nous avons représenté les courbes de polarisation de l'acide arsénieux, du fer ferrique, de V(V) et de leurs antagonistes : fer ferreux et ion vanadyle en milieu acide perchlorique M à la concentration 0,1 N sur une électrode de platine platiné (fig. 11) et de graphite (fig. 12).

Considérons les possibilités catalytiques du platine platiné et du graphite sur les réactions précédentes : si l'on plonge une électrode de platine platiné dans une solution d'acide arsénieux et de fer ferrique, celle-ci prend un potentiel instantané d'environ 0,88 V (fig. 11)

et la réaction d'oxydo-réduction s'effectue au début avec la densité de courant correspondant à ce potentiel. Comme il y a formation de fer ferreux, le potentiel de l'électrode va varier de façon à ce que la

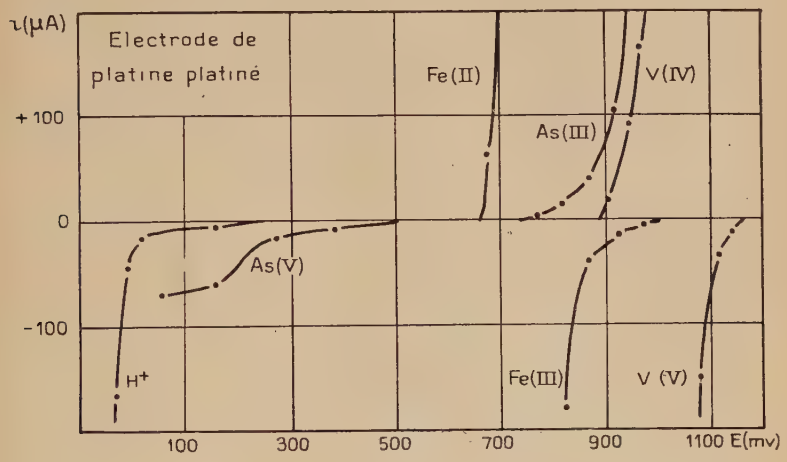


Fig. 11.

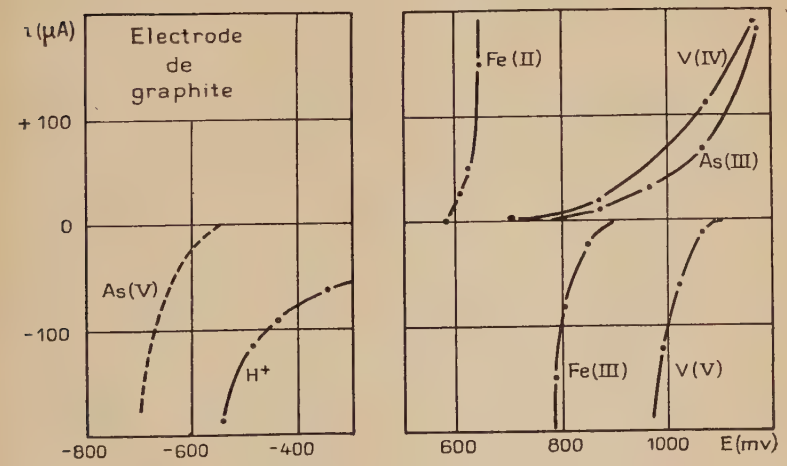


Fig. 12.

somme des intensités de courant dues au fer ferreux et à l'acide arsénieux soit égale à celle due au fer ferrique, la densité de courant due à l'acide arsénique étant négligeable (fig. 11). Or la courbe du fer

ferreux est située à des potentiels inférieurs d'environ 200 mV à ceux correspondant à la courbe de l'acide arsénieux (fig. 11). Donc au potentiel pris par l'électrode, la majeure partie de l'intensité de courant correspond à un échange d'électrons entre Fe(II) et Fe(III) lorsqu'il y a par exemple 10 p. 100 de fer ferrique réduit.

La vitesse d'oxydation de l'acide arsénieux doit donc rapidement diminuer à cause de la formation d'ions ferreux dans la solution.

Dans le cas de l'oxydation par l'ion vanadyle, la vitesse initiale sera supérieure à la précédente, puisque sa courbe de polarisation se situe à des potentiels supérieurs à ceux de la courbe de l'ion ferrique. Mais l'acide arsénieux étant plus réducteur que les ions vanadyle (fig. 11), l'échange d'électrons à l'électrode se fera principalement entre le vanadate et l'acide arsénieux, donc la diminution de la vitesse de la réaction en fonction de la quantité d'ions vanadyle formée sera faible.

Si l'on envisage la catalyse des réactions précédentes par le graphite (fig. 12), dans le cas de l'oxydation par le fer ferrique, les conclusions restent les mêmes. En ce qui concerne le vanadate, on voit (fig. 12) que l'échange d'électrons à l'électrode est du même ordre de grandeur pour les ions As(III) et V(IV), donc la diminution de la vitesse de réaction en fonction de la quantité d'ions vanadyle formés doit être supérieure à celle observée avec le platine platiné.

Nous avons étudié expérimentalement les réactions envisagées ci-dessus en utilisant du graphite Acheson et du noir de platine comme catalyseur en opérant comme suit :

Mode opératoire. — 5 ml d'une solution d'acide arsénieux 0,1065 N et d'acide arsénique 0,0950 N en milieu $HClO_4$ M et 5 ml d'une solution d'oxydant (métavanadate de sodium 0,1041 N ou perchlorate ferrique 0,1007 N) en milieu $HClO_4$ M sont introduits dans un bécher et agités avec 10 mg de noir de platine (obtenu par réduction du chlorure de platine en milieu alcalin par le formol) ou 2 g de graphite Acheson (passant à travers un tamis n° 300 et contenant moins de 0,2 p. 100 de cendres).

Dans le cas du fer ferrique, le degré d'avancement de la réaction est obtenu en dosant le fer ferreux formé par une solution de vanadate titrée. Le dosage étant effectué en présence du catalyseur, l'ion ferrique continue à oxyder As(III), mais la vitesse de la réaction est suffisamment faible pour que cela ne constitue pas une cause d'erreur.

La remarque précédente n'est plus valable dans le cas du vanadate. Nous avons alors opéré comme suit : 10 ml de sel de Mohr titré (qui réduit instantanément V(V) restant) sont ajoutés à la solution et l'excès de fer ferreux est dosé en retour par une solution titrée de vanadate.

Dans tous les cas, le point équivalent est déterminé potentiométriquement, la présence du catalyseur dans la solution empêchant l'emploi d'indicateurs colorés ou l'utilisation d'une méthode spectrophotométrique.

Les essais étant effectués à l'air et les propriétés des solutions étant notablement modifiées en présence de catalyseurs, nous avons effectué un certain nombre d'essais préliminaires, afin de nous assurer de la validité

des résultats expérimentaux. Il ressort de ces essais systématiques qu'en aucun cas l'erreur relative ne dépasse 5 p. 100.

Nous avons rassemblé dans le tableau II les résultats relatifs au fer ferrique et dans le tableau III ceux correspondant au vanadate. Dans chacun de ceux-ci, nous avons indiqué à côté du pourcentage du corps réduit le temps nécessaire à la réaction chimique pour atteindre le même degré d'avancement.

Tableau II

Temps d'agitation (minutes)	Noir de platine		Graphite	
	p. 100 Fe(III) réduit	Réaction chimique	p. 100 Fe(III) réduit	Réaction chimique (jours)
5	6			
10	8	Supérieur à 2 mois	2,6	45
20	11,5			
40	14			Supérieur à 2 mois
60	16,4		4,3	

Tableau III

Temps d'agitation (minutes)	Noir de platine		Graphite	
	p. 100 V(V) réduit	Réaction chimique (jours)	p. 100 V(V) réduit	Réaction chimique (heures)
1	25	1,2		
2	32	1,7		
3	46	3,2		
5	70	7,8	4	5
10	92	25	10	10
15	97	35		
20			14	12
30	98	50		
35			21	24
60			31	40

La pente des courbes représentant le pourcentage d'oxydant disparu en fonction du temps est égale à la vitesse de la réaction à l'instant

considéré. Nous avons rassemblé dans le tableau IV les valeurs des vitesses en fonction du pourcent d'oxydant disparu.

TABLEAU IV

p. 100 d'oxydant disparu	Vitesse (p. 100 d'oxydant disparu/minute)				Vitesse initiale = 100 par convention			
	V(V) noir de Pt	V(V) graph.	Fe(III) noir de Pt	Fe(III) graph.	V(V) noir de Pt	V(V) graph.	Fe(III) noir de Pt	Fe(III) graph.
0	39	1,6	2,4	0,75	100	100	100	100
5	31	0,95	0,85	0,087	80	60	36	12
10	28	0,73	0,38		72	46	16	
15	25	0,60	0,18		64	38	7,5	
20	20	0,50			51	31		
25	18	0,40			46	25		
30	16	0,25			41	16		
40	14				36			
50	11				28			
60	7,7				20			
70	6,3				16			

Si par convention, on pose les vitesses initiales des quatre réactions égales à 100, il est possible de comparer la diminution de ces vitesses en fonction de la quantité d'oxydant disparu (tableau IV). On peut remarquer que celles-ci diminuent rapidement dans le cas du fer et beaucoup plus lentement dans le cas du vanadate, en particulier lorsque la réaction est catalysée par du noir de platine.

Nous retrouvons donc expérimentalement les conclusions auxquelles nous avions abouti par l'examen des courbes de polarisation des corps entrant en réaction.

La vitesse initiale d'une réaction doit être donnée par l'intensité de courant (déduite des courbes de polarisation) au potentiel mixte pris par le catalyseur. Le rapport des intensités mesurées sur l'électrode de graphite pour le vanadate et le fer ferrique est égal à 4. Celui des vitesses initiales des réactions catalysées par le graphite Acheson est égal à 2,2. Les mêmes rapports déterminés à partir de l'électrode de platine platiné et du noir de platine sont respectivement égaux à 17 et 16.

Etant donnée l'incertitude sur les valeurs des vitesses initiales des réactions, on voit que l'accord entre les courbes de polarisation et les réactions catalysées est satisfaisant.

Cas du système hypophosphite/phosphite.

Le système précédemment envisagé a un potentiel normal compris entre ceux des deux systèmes oxydo-réducteurs de l'eau. Les acides arsénieux et arsénique sont donc thermodynamiquement stables en solution aqueuse.

Nous nous sommes prososé d'envisager le cas d'un système dont le potentiel d'équilibre est en dehors de l'intervalle de stabilité de l'eau. Le système :

$$H_3PO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_3 + 2H^+ + 2e$$

a un potentiel calculé de — 0,50 V (30). Or les hypophosphites paraissent stables en solution aqueuse et leurs propriétés réductrices sont peu marquées : le bleu de méthylène, l'iode ne sont réduits qu'infiniment lentement; par contre, en présence de métaux divisés leur pouvoir réducteur est considérable. Nous indiquons quelques-uns des essais effectués :

Quel que soit le *p*H, l'addition d'un peu de poudre de palladium à une solution d'hypophosphite provoque la réduction de l'eau par ce dernier avec dégagement d'hydrogène.

En milieu neutre, les hypophosphites ont la propriété chimique de réduire les ions palladeux en palladium métallique à la température ordinaire. Une fois ce dernier formé, il apparaît comme précédemment de l'hydrogène.

Les résultats sont identiques aux précédents avec du nickel de Raney.

En milieu neutre ($p\mathrm{H} = 6{,}8$), le bleu de méthylène est décoloré en présence de palladium, de poudre de cuivre ou de graphite. On ne peut attribuer cette réduction à l'hydrogène car avec les deux derniers catalyseurs, il n'y a pas réduction de l'eau.

De même en présence de graphite, l'iode est réduit.

Etant données les propriétés de l'hypophosphite en présence de catalyseur, nous nous sommes proposé de chiffrer son pouvoir réducteur par un potentiel.

Considérons une solution d'hypophosphite dans laquelle est introduit un peu de nickel de Raney (par exemple). L'eau est réduite et l'hydrogène se dégage. On pourrait penser qu'en plongeant une électrode de platine, par exemple, celle-ci prend un potentiel mixte, instantané, intermédiaire entre ceux des systèmes H^+/H_2 et hypophosphite-phosphite, qui renseignerait sur les possibilités de réduction dans le cas envisagé.

En fait, on constate que cette électrode indique uniquement le potentiel du système H^+/H_2 au *p*H considéré, ce qui se justifie parfaitement. En effet, pour interpréter les déterminations potentiométri-

ques en présence de catalyseur, il faut considérer deux courbes de polarisation pour chaque corps. Celle sur le catalyseur (qu'on ne peut pas tracer expérimentalement) et celle sur l'électrode indicatrice. L'hypophosphite n'ayant pas de courbe de polarisation sur une électrode de platine poli, les seuls corps électroactifs sur cette dernière sont les ions H^+ et l'hydrogène. Cette électrode doit donc indiquer le potentiel du système H^+/H_2.

Les mesures potentiométriques ne permettant pas de fournir une indication relative aux propriétés réductrices des hypophosphites en présence de catalyseur, nous avons pensé utiliser une méthode chimique. En effet, le potentiel calculé du système hypophosphite-phosphite étant — 0,50 V, il doit être possible de réduire un composé moins oxydant que les ions H^+, d'ailleurs obligatoirement avec un mauvais rendement; le réducteur est consommé non seulement par l'oxydant, mais encore par les ions H^+.

Les indicateurs d'oxydo-réduction dont le potentiel est inférieur à 0,0 V à *p*H 0 n'ayant pas été étudiés, nous avons utilisé le système V(III)/V(II) ($E_0 = -0{,}20$ V). Les ions V(III) sont verts et V(II) violets.

Si à une solution 0,5 M d'acide hypophosphoreux en milieu sulfurique 4 N on ajoute du métavanadate en présence de palladium, celui-ci est réduit et la solution prend une teinte vert bleuté. Mais nous avons observé que les ions V(II) en présence de palladium réduisent les ions H^+ de l'eau jusqu'à ce que la solution devienne verte, c'est-à-dire jusqu'à ce que le vanadium soit au degré d'oxydation III ; alors, le dégagement d'hydrogène cesse.

On conçoit donc qu'il soit impossible de mettre en évidence les ions V(II) produits par l'hypophosphite. D'après les valeurs des potentiels, ce dernier réduit V(III) en V(II) lequel est oxydé par l'eau en présence du catalyseur.

Nous avons observé le même phénomène avec les ions Cr(II). Ceux-ci sont stables pendant des mois en solution aqueuse (31), mais sont oxydés par les ions H^+ en présence des catalyseurs jusqu'au degré d'oxydation III. Le potentiel calculé du système Cr(III)/Cr(II) est — 0,41 V (30).

Limitation dans le choix d'un catalyseur.

Le choix d'un catalyseur est assez limité en solution aqueuse. En effet, dans la plupart des cas, leur potentiel d'oxydo-réduction est bas et ils risquent d'être oxydés par l'eau ou les réactifs.

Par exemple, le système Ni/Ni(II) ayant un potentiel de — 0,25 V (30) le nickel de Raney (pour lequel la surtension est pratiquement nulle) n'est utilisable qu'à des *p*H supérieurs à 5 ou 6. De plus, il ne peut

catalyser que des réactions dans lesquelles l'oxydant a un potentiel inférieur à — 0,25 V. Nous avons effectivement constaté que les acides oxalique, acétique, le persulfate, le nitrobenzène, l'iode, le bleu de méthylène sont réduits par le nickel de Raney.

On conçoit de la sorte qu'en solution aqueuse le catalyseur est, dans la plupart des cas, un métal noble.

PHÉNOMÈNE DE CATALYSE EN ANALYSE QUALITATIVE

Un certain nombre de réactions utilisées en analyse qualitative reposent sur le fait suivant : la réduction d'un cation à l'état métallique par un réducteur approprié peut être extrêmement lente, par contre, en présence d'un autre cation susceptible de l'être rapidement, la première précipitation est accélérée dans une grande mesure. Cette méthode permet de déceler des traces d'éléments facilement réductibles.

Ce type de réaction est souvent confondu avec les réactions induites (32, 33, 34). En fait, nous allons voir qu'il est préférable de les considérer comme des réactions catalytiques car la réaction s'effectue aussi bien en présence de l'ion que du métal du second élément, comme nous avons essayé de le montrer sur deux réactions connues.

Réduction du mercure mercurique par l'hypophosphite en présence d'argent.

On sait que les sels mercuriques sont réduits très lentement en calomel par l'hypophosphite. En présence d'ions Ag^+ cette réduction est accélérée. Hahn (35) propose cette méthode pour déceler des traces d'argent.

Nous avons préparé les solutions indiquées par l'auteur :

Chlorure mercurique à 5,5 p. 100.

Hypophosphite M à $pH = 3$ en dissolvant 2,2 g d'hypophosphite de sodium dans 25 ml d'eau auxquels sont ajoutés 2 ml d'acide phosphorique M/15 et 9 ml de phosphate monopotassique M/15.

L'essai est effectué de la façon suivante : 10 ml de la solution mercurique, 2 ml d'hypophosphite et 10 ml d'eau à analyser sont introduits dans un tube à essais. Un louche de calomel apparaît en présence d'ions Ag^+.

Nous avons préparé et purifié de l'argent divisé :

10 ml de nitrate d'argent 0,5 M, deux gouttes d'acide phosphorique M et 20 ml d'hypophosphite M sont mélangés. Un précipité noir d'argent divisé

apparaît instantanément à froid. Ce précipité est lavé par agitation avec de l'acide phosphorique M, puis trois fois avec 10 ml d'eau, deux fois avec 10 ml d'acide chlorhydrique 2 N et enfin trois fois avec 10 ml d'eau. Chacun de ces lavages est effectué pendant 30 min par agitation mécanique.

Lorsque l'essai est effectué avec les trois dernières eaux de lavage ou de l'eau distillée le louche de calomel n'apparaît que 10 min après le mélange des solutions.

S'il est effectué en présence de l'argent précédemment préparé, le même louche est visible au bout de 1 min.

Pour nous assurer que l'argent métallique ne réduit pas partiellement le sel mercurique lors des essais précédents, nous avons fait le contrôle suivant : 10 ml d'eau distillée, 2 ml du mélange tampon, 1 ml de chlorure mercurique et quelques grains d'argent sont mélangés ; 20 min après le mélange des réactifs aucun louche n'est apparu.

On peut donc dire que l'hypophosphite a la propriété chimique de réduire Ag^+ en Ag^0 divisé, lequel a une grande surface active sur laquelle les ions $H_2PO_2^-$ et Hg(II) sont électroactifs. Ils réagissent donc par l'intermédiaire de l'électrode en argent divisé.

Cette réaction n'est d'ailleurs pas spécifique de l'argent métallique car les essais précédents sont identiques en utilisant le noir de platine ou de palladium comme catalyseur.

Réduction des ions Pb(II) par le stannite en présence de bismuth.

Nous avons également constaté que la précipitation du plomb métallique, étudiée par Vanino (36) et Feigl (37), est catalysée par le bismuth métallique.

Nous avons préparé cet élément à l'état divisé :

On mélange 5 ml de chlorure stanneux à 150 g/l en milieu HCl 2 N 5 ml de soude 4 N et 3 ml de chlorure de bismuth à 10 g par litre.

Le précipité est lavé deux fois au moyen de soude 4 N, trois fois à l'eau, deux fois par de l'acide chlorhydrique 4 N et trois fois avec de l'eau pendant 30 min.

Des essais identiques aux précédents ont été effectués et les conclusions sont les mêmes : en présence de bismuth divisé un louche brun de plomb métallique apparaît en 15 sec tandis que sans bismuth, il se forme un très léger louche au bout de 1 ou 2 min que l'on opère avec de l'eau distillée ou avec les dernières eaux de lavage.

UTILISATION DES AMALGAMES LIQUIDES EN ANALYSE CHIMIQUE

Lorsqu'on cherche à doser un élément possédant plusieurs degrés d'oxydation, il est fréquent de le réduire à un degré d'oxydation inférieur et de le réoxyder ensuite avec une solution titrée oxydante.

Le réactif réducteur utilisé peut être un métal : zinc, cadmium, aluminium, plomb, antimoine, etc.

Cependant, on préfère souvent employer un amalgame (dont les propriétés réductrices sont souvent analogues à celles du métal), cette méthode présentant un certain nombre d'avantages : la réduction est rapide par suite de la possibilité d'agitation et de la grande surface de contact ; le réducteur peut être séparé facilement, enfin la surtension de l'hydrogène sur le mercure est très grande, de ce fait, des réductions énergiques deviennent possibles.

De nombreux modes opératoires ont déjà été décrits (38). Nous nous sommes proposé de montrer que les courbes de polarisation permettent de prévoir d'une façon simple les conditions opératoires. De plus elles fournissent des indications sur les vitesses de réaction.

Principe de la méthode.

Supposons connues les courbes de dissolution de différents amalgames. Ceux dont la courbe se situe à des potentiels inférieurs à la courbe de polarisation (tracée sur une électrode de mercure) d'un oxydant seront susceptibles de le réduire avec une vitesse égale à la densité de courant correspondant au potentiel mixte pris par l'amalgame en présence de la solution.

Donc, la connaissance des courbes de réduction de différents corps et d'oxydation des amalgames doit permettre, en principe, de résoudre le problème de l'utilisation des amalgames liquides comme réducteurs en analyse chimique. En effet, les positions relatives des courbes renseignent sur les possibilités de réaction et la hauteur des paliers de diffusion indique le nombre d'électrons échangés à l'électrode, c'est-à-dire le degré d'oxydation final de l'élément envisagé.

Cependant, ceci est valable à condition que la courbe de polarisation d'un oxydant tracée sur le mercure se superpose à celle obtenue sur l'amalgame comme électrode. Autrement dit, nous supposons la surface active des amalgames identique à celle du mercure. Nous avons vérifié cette hypothèse sur quelques cas où les déterminations expérimentales sont possibles. Par ailleurs, elle se justifie par la concordance entre les prévisions et les résultats expérimentaux.

Appareillage utilisé pour tracer les courbes.

Nous avions pensé utiliser comme en polarographie, l'électrode à goutte, qui fournit des résultats parfaitement reproductibles, pour tracer les courbes de réduction des différents oxydants. Il aurait donc été nécessaire de tracer les courbes de dissolution des amalgames dans les mêmes conditions comme cela a déjà été fait (39) pour des amalgames très dilués. Dans le cas présent, il s'agit d'amalgames relativement concentrés ($\geqslant$ 1 p. 100) et ils ne possèdent pas la fluidité désirable pour traverser un tube capillaire.

Après différents essais, nous avons adopté le dispositif suivant qui donne les meilleurs résultats et se rapproche le plus des conditions d'application :

Le montage électrique est le même que celui précédemment utilisé lors des mesures avec une électrode tournante. La cellule d'électrolyse est constituée par une tulipe de filtration sous vide dont la douille ($\varnothing = 6$ mm) est munie d'un robinet permettant de décanter le mercure ou l'amalgame. Un fil de platine assure le contact électrique avec l'amalgame ou le mercure. L'agitation est obtenue à l'aide d'une baguette de verre ($\varnothing = 2$ mm) dont la partie inférieure plonge dans l'amalgame, tournant à raison de 850 tours par minute. Deux pales latérales brassent la solution. Les mesures sont effectuées dans une atmosphère d'azote purifié par barbotage dans une solution acide de sulfate vanadeux (40).

Dans ces conditions, pour un potentiel donné, l'intensité de courant n'est reproductible qu'à 20 p. 100 près ce qui suffit pour l'utilisation que nous voulons faire.

Résultats expérimentaux.

Nous avons préparé des amalgames de zinc, cadmium et bismuth à 1 p. 100 et de l'amalgame d'étain saturé (la solubilité de l'étain dans le mercure étant inférieure à 1 p. 100).

En analyse la concentration des solutions à titrer est de l'ordre de 0,01 N. Nous avons donc préparé des solutions à cette concentration en milieu H_2SO_4 N de V(V), V(IV), Fe(III), U(VI), Ti(IV) et Cr(III).

Les courbes de polarisation relatives aux amalgames et aux ions précédents sont représentées figure 13. En ce qui concerne Fe(III) et V(V), on ne peut tracer que les paliers de diffusion, les potentiels de demi-vague étant supérieurs au potentiel d'oxydation du mercure. Les paliers représentés figure 13 sont relatifs à des concentrations 0,005 N.

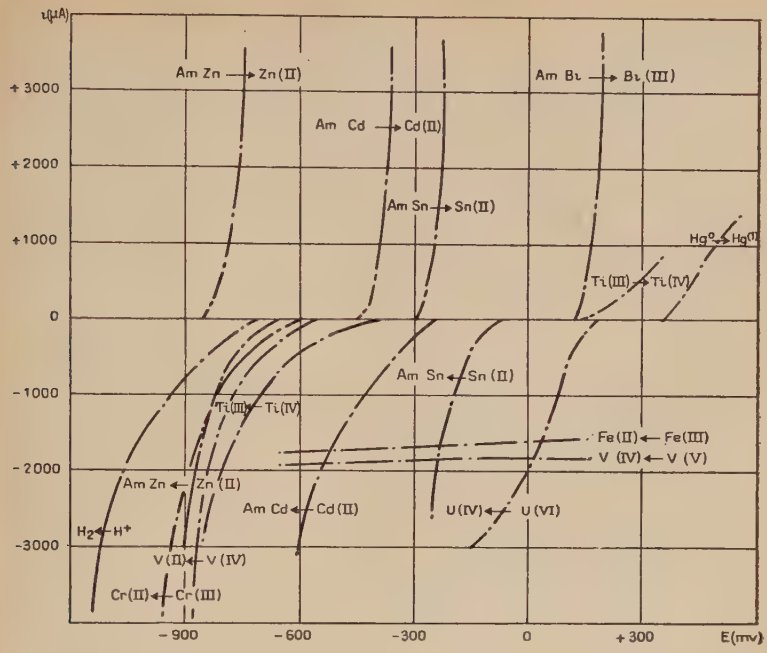


Fig. 13.

La surface active d'un amalgame est identique à celle du mercure. — Nous avons vu précédemment que la prévision du pouvoir réducteur d'un amalgame n'est possible que si la surface active des amalgames est identique à celle du mercure.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tracé les courbes de réduction de Cr(III) et Ti(IV) sur le mercure et les amalgames d'étain et de cadmium. Les courbes relatives à chaque élément sont superposables.

Prévision des réductions possibles. — En comparant les positions relatives des courbes représentées figure 13, on voit immédiatement que Fe(III) et V(V) sont réductibles par les quatre amalgames étudiés. Par contre, l'ion uranyle ne peut être que partiellement réduit (en un temps acceptable) par l'amalgame de bismuth. Enfin, seul l'amalgame de zinc est utilisable pour la réduction des ions Cr(III), Ti(IV) et V(IV).

On remarquera que, étant donnée la position des courbes de réduction de l'eau et d'oxydation de l'amalgame de zinc, il y a nécessaire-

ment dégagement d'hydrogène au cours des réductions effectuées par ce dernier.

Jusqu'à présent, nous n'avons envisagé que les réactions possibles. Il reste à préciser dans quels cas elles sont quantitatives. A cet effet, il est nécessaire, comme nous l'avons précédemment fait au sujet des réactions catalysées entre l'acide arsénieux et Fe(III) et V(V), de tracer les courbes de polarisation des ions antagonistes, c'est-à-dire de la forme réduite de l'élément à titrer et du cation provenant de la dissolution de l'amalgame.

Dans le cas présent, le raisonnement est plus simple car on peut considérer que la courbe de polarisation de l'amalgame ne se déplace pas au cours de la réaction. En effet, pratiquement on utilise 20 ml d'amalgame à 1 p. 100 pour 100 ml de solution 0,01 M. On calcule aisément que dans ces conditions, après la réduction d'un élément, avec échange de deux électrons, par l'amalgame de zinc, le titre du métal dans l'amalgame a varié de 2,5 p. 100 ce qui ne déplace pratiquement pas la courbe de polarisation correspondante. On peut donc considérer la courbe de polarisation de l'amalgame comme étant fixe.

En ce qui concerne la courbe d'oxydation de l'ion réduit elle se situe dans les cas envisagés au delà de la courbe de l'amalgame utilisé comme, par exemple, celle du titane au degré d'oxydation (III) (fig. 13), ou au delà de la courbe d'oxydation du mercure comme pour Fe(II) et V(IV).

Nous n'avons donc pas à en tenir compte pour effectuer le bilan des densités de courant. Autrement dit, ces ions n'interviennent pas pour fixer le potentiel de l'électrode, c'est-à-dire de l'amalgame.

Par contre, les cations correspondant aux amalgames (Zn(II), Cd(II) et Sn(II)) sont électroactifs. Les courbes de polarisation correspondantes sont représentées figure 13.

Cependant, ils n'interviennent pas pour limiter la réaction car pratiquement la courbe de l'amalgame, qui est fixe, se trouve à des potentiels correspondant au palier de diffusion de l'ion à réduire.

Nous avons représenté figure 14 les courbes de polarisation de l'amalgame d'étain, de Sn(II) 0,01 M et de U(VI) 0,001 M. Lorsque 90 p. 100 de l'uranium sont réduits, le potentiel de l'amalgame est voisin de E_2 (fig. 14). Si Sn(II) n'était pas électroactif, il serait E_1 qui diffère de E_2 d'environ 0,04 V, mais la vitesse de réduction de U(VI) est la même dans les deux cas : elle est égale à l'intensité de courant correspondant au palier de diffusion de l'uranium.

Si le potentiel mixte instantané ne se situe pas sur le palier de diffusion, le résultat est analogue au précédent. Cependant la vitesse de réaction se trouve diminuée dans un rapport relativement faible (de 5 à 1 par exemple).

En conclusion, la courbe de polarisation de l'amalgame étant fixe,

les réductions doivent être quantitatives en un temps acceptable que nous préciserons ultérieurement.

Afin de vérifier ce point de vue, nous avons déterminé par gravimétrie des oxydes TiO_2, Fe_2O_3 et U_3O_8 les titres de solutions contenant les ions de Ti(IV), Fe(III) et U(VI) à la concentration 0,1 M. Ces titres ont ensuite été déterminés en utilisant différents amalgames comme agent réducteur.

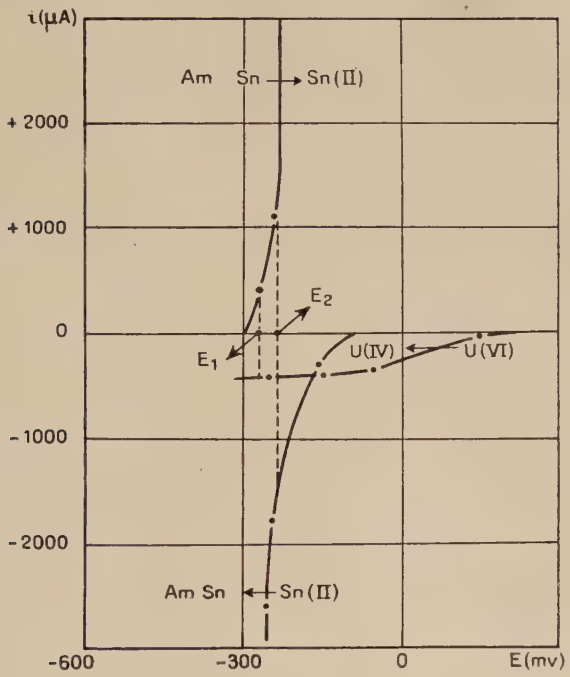


Fig. 14.

Additivité des courbes de polarisation.

Jusqu'à présent, nous avons toujours supposé, sans le vérifier directement, qu'une électrode électriquement isolée plongée dans une solution prend un potentiel tel que la somme des intensités de courant dues aux différents ions soit nulle. Nous nous sommes proposé de le vérifier sur quelques exemples.

Connaissant les courbes de polarisation des amalgames et d'ions réductibles, il est possible de prévoir le potentiel initial pris par l'amalgame lorsqu'il est mis au contact de la solution de l'ion envisagé.

Nous avons déterminé expérimentalement ces potentiels à l'aide du dispositif précédemment utilisé pour tracer les courbes de polarisation sur l'électrode de mercure. Comme il y a réaction entre l'amalgame et l'oxydant en solution, les potentiels mesurés varient au cours du temps. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, nous avons opéré de la façon suivante : la solution est introduite dans la cellule, l'azote barbote pendant environ 20 min pour débarrasser la solution d'oxygène et l'amalgame est introduit. Le potentiel de ce dernier est déterminé immédiatement après.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V où nous avons indiqué à côté de chaque valeur expérimentale la valeur prévue à partir des courbes représentées figure 13.

Tableau V

Cation	Potentiel pris par l'amalgame de					
	Cadmium		Etain		Bismuth	
	Prévu	Mesuré	Prévu	Mesuré	Prévu	Mesuré
V(V) . .	— 0,37	— 0,360	— 0,24	— 0,230	+ 0,17	+ 0,165
Fe(III) . .	— 0,37	— 0,363	— 0,24	— 0,233	+ 0,17	+ 0,168
U(VI) . .			— 0,23	— 0,234	+ 0,14	+ 0,150

L'écart entre les valeurs prévues et mesurées est au maximum de 0,01 V. Il serait illusoire de vouloir obtenir une précision supérieure.

Remarque. — La concordance de ces mesures est une justification supplémentaire de l'hypothèse de l'égalité des surfaces actives du mercure et d'un amalgame liquide.

Vitesse de réduction par les amalgames.

Nous nous sommes proposé de vérifier que la vitesse de réduction d'un ion par un amalgame correspond bien à l'intensité de courant au potentiel mixte instantané pris par l'amalgame.

Nous avons pris l'exemple du fer ferrique qui est le plus caractéristique. En effet, comme nous l'avons déjà dit, on ne peut tracer que le palier de diffusion de cet élément sur une électrode de mercure (fig. 13).

Donc la vitesse de réduction du fer ferrique par un amalgame est limitée par le palier de diffusion de cet ion et la vitesse initiale, par exemple, doit être la même quel que soit l'amagalme utilisé.

Principe des mesures. — L'amalgame et la solution oxydante sont mis en contact au temps zéro. En déterminant la quantité de fer ferrique disparue à divers instants, on peut tracer la courbe représentative de la vitesse en fonction du temps. En extrapolant cette courbe à l'origine, on obtient la vitesse initiale.

Pour déterminer la quantité de fer ferrique disparue, il serait possible de faire des prélèvements de solution et par exemple de titrer le fer ferreux formé; mais cette méthode serait longue. Nous avons préféré suivre directement la concentration de Fe(III) dans la solution par ampérométrie avec une électrode de platine.

Si à chaque instant on appelle i l'intensité de réduction de Fe(III) à l'électrode de platine à un potentiel fixe imposé par une tension extérieure, on a la relation :

$$i = k.c,$$

c étant la concentration du fer ferrique à l'instant considéré.

La loi de Faraday donne :

$$\mathrm{I}.dt = \mathrm{F.V}.dc,$$

V étant le volume de la solution, F le Faraday et I l'intensité correspondant au potentiel mixte pris par l'amalgame.

La vitesse de réaction est :

$$v = \frac{dc}{dt} = \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{F.V}}$$

mais d'après la première relation :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{k} \cdot \frac{di}{dt}$$

donc :

$$v = \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{F.V}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{di}{dt}$$

c'est-à-dire :

$$\mathrm{I} = \frac{\mathrm{F.V}}{k} \cdot \frac{di}{dt}$$

relation qui est vérifiée à chaque instant. A l'instant initial elle s'écrit (en remarquant que $k = i_0/c_0$) :

$$\mathrm{I}_0 = \frac{\mathrm{F.V}.c_0}{i_0} \cdot \left(\frac{di}{dt}\right)_0.$$

Donc on peut connaître I_0 en suivant i au cours du temps.

Mode opératoire. — Nous avons observé qu'il est impossible d'obtenir le palier de diffusion de Fe(III) sur une électrode de platine, l'eau étant réduite au préalable. Mais par un étalonnage préliminaire nous avons vérifié qu'à un potentiel donné l'intensité d'électrolyse est proportionnelle à la concentration du fer ferrique dans le domaine de concentrations utilisé. Cette proportionnalité est vérifiée à 5 p. 100 près.

L'ampérométrie de Fe(III) est donc possible en fixant à 1 mV près le potentiel de l'électrode. Pour ce dernier nous avons adopté la valeur + 0,100 V.

Les mesures sont effectuées dans la cellule ayant servi à tracer les courbes de polarisation et avec les mêmes conditions d'agitation.

10 ml de solution ferrique 5.10^{-3} M sont introduits dans la cellule et débarrassés d'oxygène par barbotage d'azote. Au temps zéro l'amalgame est introduit. L'électrode de platine fixe (5 mm de long et 0,8 mm de diamètre) est préalablement portée au potentiel + 0,100 V, l'intensité lue au galvanomètre correspond à i_0. On mesure l'intensité i en fonction du temps.

Résultats expérimentaux. — Dans le tableau VI sont rassemblées les valeurs de I_0, c'est-à-dire de la vitesse initiale de la réduction du fer ferrique par les amalgames, obtenues à partir du tracé direct du

Tableau VI

	Palier de diffusion	Amalgame de			
		Zinc	Cadmium	Étain	Bismuth
I_0.	2 000	1 850	1 200	2 200	1 300
(Micro-ampère) . .	1 850	2 100	1 900	2 000	1 700

palier de diffusion de Fe(III) sur l'électrode de mercure et par les déterminations cinétiques au moyen de l'ampérométrie.

On voit, d'après ces résultats que, conformément aux prévisions, la vitesse de réduction du fer ferrique est indépendante de l'amalgame utilisé et qu'elle est bien égale à la valeur de l'intensité correspondant au palier de diffusion de cet élément.

L'erreur relative entre les valeurs extrêmes et la valeur moyenne est de 25 p. 100 ce qui correspond à la reproductibilité obtenue lors du tracé des courbes de polarisation.

Temps nécessaire pour effectuer une réduction quantitative.

Lors des essais de réduction, nous avions dit que la solution oxydante était agitée pendant 5 min avec l'amalgame sans justifier cette durée. C'est ce que nous allons essayer de faire.

Comme nous venons de le voir, la vitesse de réduction est égale à l'intensité correspondaut au potentiel mixte. On peut appliquer la loi de Faraday :

$$I.dt = n.F.V.dc.$$

De plus, si le potentiel mixte est au delà de celui correspondant au début du palier de diffusion on a :

$$I = k.c.$$

En éliminant I entre ces deux relations, il vient :

$$\frac{dc}{c} = \frac{k}{F.V.n}\,dt$$

ou en intégrant :

$$\text{Log}\,\frac{c_0}{c} = \frac{k}{F.V.n}\,t$$

et le temps nécessaire pour que l'élément soit à la concentration c est :

$$t = \frac{F.V.n.c_0}{I_0}\,\text{Log}\,\frac{c_0}{c}$$

Dans le cas présent, nous avons (en supposant $n = 1$) :

$V = 100$ ml
$I_0 = 2$ mA
$C_0 = 5.10^{-3}$ ion-g/litre.

Pour une réaction quantitative à 0,1 p. 100 près, il vient :

$$t = 3\,000 \text{ min.}$$

Or en utilisant l'appareil classique à amalgames liquides la surface de contact, au repos, est 100 fois plus grande. Si l'on admet que le fait d'agiter le mélange multiplie par 10 la surface de contact, le temps nécessaire pour effectuer la réduction est donc de 3 min.

REMARQUE SUR LA PRÉVISION DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

Nous allons résumer nos connaissances relatives à la prévision des réactions en solution.

Considérons 10 réducteurs capables, d'après leurs potentiels d'équilibre, de réagir sur 10 oxydants. Cela fait 100 réactions dont on ne sait pas encore *a priori* si elles vont s'effectuer en un temps acceptable.

Le problème pratique qui se pose donc est le suivant : peut-on par un nombre limité d'expériences (inférieur à 100 dans l'exemple précédent) prévoir les vitesses des réactions envisagées ?

PRÉVISION CHIMIQUE

On ne peut donner que des règles empiriques.

Certains systèmes rédox lorsqu'ils sont mis en présence les uns des autres réagissent rapidement et l'équilibre final est pratiquement obtenu instantanément. Ces systèmes, souvent appelés « réversibles », sont en nombre limité. Citons par exemple : Fe(II)/Fe(III), I_3^-/I^-, Ag^+/Ag^0 ; quinone/hydroquinone, etc.

Il est à remarquer que ces corps fixent en général rapidement un potentiel à l'électrode et que la loi de Nernst est suivie dans un domaine de concentrations assez grand. Dans ce cas les prévisions sont possibles à partir des potentiels d'équilibre.

Les autres systèmes rédox, appelés parfois « irréversibles » réagissent plus ou moins lentement sur les systèmes précédemment envisagés ou sur des systèmes également « lents ».

On a remarqué cependant que dans certains cas les vitesses de réaction d'un système « lent » avec différents systèmes « rapides » varient dans le même sens que les potentiels normaux d'équilibre de ces derniers. Conant (19) sur des corps analogues, a pu ainsi définir, pour un réducteur, un potentiel d'oxydation qui représente la valeur minimum du potentiel normal d'équilibre d'un système « rapide » pour que ce dernier réagisse avec une vitesse notable.

On a pu, de même, définir électrochimiquement un potentiel d'oxydation ou de réduction d'un système « lent ».

En ce qui concerne la vitesse de réaction d'un système « lent » avec un autre système « lent », dans l'état actuel des connaissances, on ne peut donner de loi empirique simple sans qu'elle souffre d'un grand nombre d'exceptions.

CATALYSE HÉTÉROGÈNE

Comme nous l'avons précédemment montré, le tracé des courbes de polarisation permet de prévoir, d'une façon rigoureuse, les réactions chimiques effectuées en présence de l'électrode utilisée. En reprenant l'exemple des 10 réducteurs et des 10 oxydants, il suffit de tracer les 20 courbes de polarisation vis-à-vis de l'électrode choisie pour prévoir les vitesses des 100 réactions.

CATALYSE HOMOGÈNE

Au lieu d'opérer électrochimiquement il est possible de transposer les résultats précédents d'une façon purement chimique. Il suffit de déterminer les 20 vitesses de réaction des oxydants et des réducteurs étudiés avec les formes réduite et oxydée d'un système rapide (dont le potentiel normal est compris entre ceux des réducteurs et des oxydants envisagés) pour connaître la vitesse des 100 réactions, mais effectuées en présence du système rapide qui joue le rôle de catalyseur homogène.

Electrochimiquement nous avons vu que l'électrode prend un potentiel mixte instantané tel que la somme des intensités de courant d'oxydation et de réduction soit nulle. Dans le cas présent, le rapport des activités des formes réduite et oxydée (ou le potentiel de ce système) est tel qu'à chaque instant, les deux vitesses d'oxydation et de réduction soient égales. Il est bien évident que ces vitesses dépendent de la concentration totale du catalyseur. Cette dernière joue un rôle analogue à la surface apparente de l'électrode pour un volume de solution donné.

CATALYSEURS MIXTES

Nous avons vu précédemment une façon de justifier l'emploi de deux métaux pour catalyser une réaction (p. 373). On peut également justifier l'emploi de deux systèmes rédox rapides pour catalyser une réaction homogène. Soient les deux systèmes :

$$Ox_1 + e \rightleftarrows Red_1$$

et :

$$Red_2 - e \rightleftarrows Ox_2$$

et supposons que la réaction :

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftarrows Red_1 + Ox_2$$

soit lente. Soient les deux systèmes rapides :

$$Ox_A + e \rightleftarrows Red_A$$

et :

$$Ox_B + e \rightleftarrows Red_B$$

Si les réactions :

$$Ox_1 + Red_A \rightleftarrows Red_1 + Ox_A$$

et :

$$Red_2 + Ox_B \rightleftarrows Ox_2 + Red_B$$

sont rapides, la réaction entre les deux systèmes catalyseurs étant nécessairement rapide, d'après ce que nous avons dit plus haut, la réaction globale s'effectuera avec une vitesse notable : Ox_1 fixera les électrons de Red_A, Ox_A formé captera ceux de Red_B et Ox_B formé ceux de Red_2.

En conclusion, on voit donc que l'on peut prévoir d'une façon systématique les réactions d'oxydo-réduction *effectuées en présence d'un intermédiaire* qui est soit une électrode, auquel cas on remplace le processus chimique lent par deux processus électrochimiques plus rapides (catalyse hétérogène), soit par un système rédox où le processus chimique lent est remplacé par deux processus chimiques plus rapides (catalyse homogène).

INTERPRÉTATION DES DÉTERMINATIONS POTENTIOMÉTRIQUES CLASSIQUES

Nous avons utilisé les courbes de polarisation pour interpréter les phénomènes observés en potentiométrie classique.

Leur connaissance s'est révélée fondamentale au cours des déterminations des potentiels d'oxydo-réduction et pour l'étude des courbes de dosage, en particulier lorsque l'un des ions d'un système rédox n'est pas électroactif à l'électrode utilisée, c'est-à-dire lorsque la formule de Nernst n'est pas suivie, ce qui est le cas le plus fréquent.

Nous avons pu interpréter et expliquer les phénomènes suivants :

— Nature du potentiel pris par une électrode.

— Influence de l'oxygène sur la valeur des potentiels déterminés potentiométriquement.

— Temps nécessaire à l'établissement d'un potentiel stable.

— Signification des potentiels et des concentrations limites.

— Influence de l'oxygène sur la limite d'électroactivité des oxydants.

— Signification des potentiels dits « irréversibles ». Formule donnant les potentiels en présence d'oxygène.

— Interprétation du rôle des médiateurs.

— Utilité ou non de débarrasser la solution d'oxygène en vue de déterminations potentiométriques.

— Etude des courbes de dosage au point équivalent et en dehors du point équivalent.

— Forme des courbes obtenues lors des dosages effectués à l'aide d'électrodes bimétalliques.

Ce travail a été l'objet de plusieurs mémoires (14, 41, 42).

CONCLUSION

Dans le but de prévoir les réactions d'oxydo-réduction, c'est-à-dire de savoir si les réactions possibles d'après les potentiels d'équilibre, s'effectuent en un temps acceptable, nous nous étions proposé de préciser à l'aide des courbes de polarisation, les analogies observées par certains auteurs entre les réactions chimiques et électrochimiques.

Bien que dans de nombreux cas il existe un parallélisme entre les deux processus, nous avons observé trop de différences pour utiliser les données relatives aux mesures électrochimiques à la prévision des réactions.

Cependant, en faisant l'hypothèse qu'une électrode électriquement isolée plongée dans une solution prend un potentiel mixte instantané tel que la somme des intensités de courant relatives aux corps électroactifs soit nulle, nous avons pu interpréter et prévoir un certain nombre de phénomènes :

— La connaissance des courbes de polarisation de différents corps permet de prévoir les possibilités de réaction de ces corps les uns sur les autres, lorsque celle-ci est effectuée en présence de l'électrode utilisée pour tracer les courbes (catalyse hétérogène).

— Il n'est pas possible, même en première approximation, de passer des courbes de polarisation de différents corps vis-à-vis d'une électrode à celles obtenues vis-à-vis d'une autre de nature différente. Donc les possibilités catalytiques d'une électrode sur une réaction lente ne peuvent être connues qu'à partir des courbes de polarisation tracées sur l'électrode servant de catalyseur.

— Les phénomènes d'attaque et de protection des métaux et alliages, d'électrolyse interne, de catalyse mixte peuvent être interprétés et prévus au moyen de raisonnements analogues à l'aide des courbes de polarisation.

— Au cours de l'étude des réactions catalysées par une électrode, les courbes de polarisation donnent des renseignements non seulement sur les possibilités de réaction, mais également sur les vitesses initiales et sur l'allure cinétique des réactions envisagées.

— Il est préférable de considérer certaines réactions utilisées en analyse qualitative, comme des réactions catalytiques et non comme des réactions induites.

— La connaissance des courbes de polarisation de différents oxydants sur une électrode de mercure et de dissolution d'amalgames liquides permet de prévoir d'une façon quantitative les réductions effectuées à l'aide de ces derniers.

— Il apparaît que les réactions d'oxydo-réduction, dont les vitesses ne sont pas prévisibles *a priori*, le sont lorsque la réaction est effec-

tuée en présence d'un intermédiaire qui est soit une électrode (catalyse hétérogène), soit un système rédox « rapide » (catalyse homogène).

— Les résultats expérimentaux observés tant au cours des déterminations qu'au cours des dosages potentiométriques, peuvent être expliqués au moyen des courbes de polarisation.

(Laboratoire de Chimie Analytique
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie, Paris)

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Pourbaix. — *Thèse*, Delft, 1945, éd. Béranger, Paris et Liège.
2. Voir par exemple :
   G. Duyckaerts. — *Anal. Chim. Acta*, 1951, **5**, 233.
   C. N. Reilley, W. D. Cooke et N. H. Furman. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1223.
   R. Gauguin, G. Charlot, C. Bertin et J. Badoz. — *Anal. Chim. Acta*, 1952, **7**, 360.
3. Voir par exemple :
   I. M. Kolthoff et J. J. Lingane. — *Polarography*, Interscience Publishers, N.-Y., 1941, 437.
   P. Delahay. — *Anal. Chim. Acta*, 1950, **4**, 635.
   C. N. Reilley, W. D. Cooke et N. H. Furman. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1226.
   R. Gauguin et G. Charlot. — *Anal. Chim. Acta*, 1953, **8**, 65.
4. H. Coriou, J. Hure et N. Meunier. — *Anal. Chim. Acta*, 1953, **9**, 1171.
5. Voir par exemple :
   N. H. Furman, C. N. Reilley et W. D. Cooke. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1665.
   R. Gauguin et G. Charlot. — *Anal. Chim. Acta*, 1952, **7**, 408.
   J. Badoz. — *Anal. Chim. Acta*, 1952, **7**, 585.
6. Voir par exemple :
   J. Koutecky et R. Brdicka. — *Coll. Trav. Chim. Tchéco*, 1949, **12**, 337.
   R. Brdicka. — *Coll. Trav. Chim. Tchéco*, 1947, **12**, 212.
   R. Tamamuschi et N. Tanaka. — *Bull. Soc. Chim. Japan*, 1950, **23**, 110 et 1951, **24**, 127.
   E. Svateck. — *Proceeding of the first International Polarographic Congress in Prague*, 1951, p. 789.
   O. H. Muller. — *Idem*, p. 159.
   I. M. Kolthoff et E. P. Parry. — *Idem*, p. 145.
   J. Koutecky. — *Idem*, p. 826.
   J. Badoz et R. Gauguin. — *Anal. Chim. Acta*, 1953, **8**, 471.
7. T. Erdey-Gruz et M. Volmer. — *Z. Phys. Chem.*, 1930, **150** A, 203.
8. H. Eyring, S. Glasstone et K. J. Laidler. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1053.

R. Audubert. — *J. Phys. Rad.*, 1942, **3**, 81.
9. J. N. Agar et F. P. Bowden. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1938, **169** A, 206.
10. G. E. Kimball. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 199.
E. Lange et K. Nagel. — *Z. Elektrochem.*, 1949, **53**, 51.
K. Vetter. — *Z. Phys. Chem.*, 1950, **194**, 284.
R. Goto et I. Tachi. — *Proceeding of the first International Polarographic Congress in Prague*, 1951, 69.
M. Kalousek et A. Tockstein. — *Idem*, 563.
E. Lewartowicz. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 557, 564 et 572.
11. R. Tamamuchi et N. Tanaka. — *Bull. Soc. Chim. Japan*, 1949, **22**, 187 et 227.
R. Gauguin, G. Charlot et J. Coursier. — *Anal. Chim. Acta*, 1952, **7**, 172.
12. R. Gauguin. — *Comptes rendus de la IVe réunion du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques* (à paraître).
13. C. Bertin. — *Anal. Chim. Acta*, 1951, **5**, 1.
14. J. Coursier. — *Anal. Chim. Acta*, 1952, **7**, 77.
15. C. Wagner et W. Traud. — *Z. Elektrochem.*, 1938, **44**, 391.
16. I. M. Kolthoff et C. S. Miller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2171.
17. N. D. Bancroft. — *Z. Phys. Chem.*, 1892, **10**, 387.
18. L. Michaelis. — *Oxidation-Réduction Potentials*, Lippincot Company, 1930.
19. J. B. Conant et R. E. Lutz. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1047, 1924, **46**, 1254.
20. X. Thiesse. — *Thèse Nancy*, 1937.
21. G. Charlot. — *Théorie et Méthode nouvelles d'Analyse qualitative*, 3e édition, 1949, Masson Ed.
22. R. Gauguin. — *Ann. Chim.*, 1949, **4**, 832.
23. D. Bezier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 669.
24. M. Pourbaix. — Institut International de Chimie Solvay. *Rapports et Discussions*, 1951, 466.
25. J. Coursier. — *Comptes rendus de la IVe Réunion du Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques* (à paraître).
26. Voir par exemple :
B. Conway. — *Electrochemical Data*, Londres, 1952, 347 et suivantes.
27. M. von Stackelberg. — *Z. Elektrochem.*, 1951, **55**, 120.
28. R. Piontelli. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C53.
29. M. Pourbaix. — *Revue de l'Ecole Polytechnique de l'Université Libre de Bruxelles*, 1950, **30**, 157.
30. W. M. Latimer. — *Oxidation Potentials*. Prentice Hall N. Y., 1952.
31. J. B. Conant et H. B. Cutter. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1016.
32. F. Feigl. — *Chemistry of Specific Selective and Sensitive Reactions*, New-York, 1949.
33. A. Schleicher. — *Z. Anal. Chem.*, 1952, **134**, 419.
34. P. W. West. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 176.

35. F. Hahn. — *Ber.*, 1932, **65**, 840.
36 L. Vanino et F. Treubert. — *Ber.*, 1898, **31**, 1113.
37. F. Feigl et P. Krumholt. — *Ber.*, 1929, **62**, 1138.
38. Voir par exemple :

K. Someya. — *Z. Anorg. Chem.*, 1925, **145**, 168.
T. Kiba. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59**, 54.
H. Kano. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **43**, 333.
I. Tananaev et E. Davitashvili. — *Z. Anal. Chem.*, 1936, **107**, 175.
H. P. Hope, R. F. Moran et A. O. Ploetz. — *Ind. Eng. Chem. Anal., Ed.*, 1936, **8**, 48.

39. Voir par exemple :

J. J. Lingane. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 976.
J. Heyrovsky et M. Kalousek. — *Chem. Listy*, 1940, **34**, 47.
N. H. Furman et W. C. Cooper. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5667.
H. Strehlow et M. von Stackelberg. — *Z. Elektrochem.*, 1950, **54**, 51.
40. L. et T. Meites. — *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 284.
41. J. Coursier. — *Anal. Chim. Acta*, 1954, **10**, 182.
42. J. Coursier. — *Anal. Chim. Acta*, 1954, **10**, 265.

LA SYNTHÈSE DE QUELQUES N-DÉRIVÉS DE LA VALINE CONTENANT LA LIAISON PEPTIDIQUE (*)

Par Jefferson W. DAVIS

INTRODUCTION

C'est Emil Fischer qui s'est attaqué le premier à la synthèse des composés contenant la liaison peptidique (CO — NH) et au cours de ses recherches, il a réalisé la préparation d'un grand nombre de ces corps. En collaboration avec Fourneau (1), il a pu obtenir, par hydrolyse sélective de la lactame de la glycine, le dipeptide correspondant. C'est le premier composé isolé contenant la liaison peptidique. La dicétopipérazine a été obtenue très facilement à partir de l'ester de cet amino-acide :

$$2CH_2.(NH_2).COOC_2H_5 \rightarrow HN\begin{matrix}CH_2 - CO\\ \\ CO - CH_2\end{matrix}NH \xrightarrow[H_2O]{HCl} NH_2.CH_2.CONH.CH_2.COOH.$$

La formation des lactames ou des dicétopipérazines est une réaction générale pour la plupart des esters des amino-acides. Il suffit de les abandonner à la température du laboratoire pendant un certain temps ou de les chauffer en présence d'une trace d'eau. Des lactames mixtes se forment quand on emploie un mélange des esters d'amino-acides. Ces lactames sont d'un intérêt limité pour la synthèse des peptides car leur saponification est assez difficile. C'est-à-dire que pour chacun d'eux, il faut mettre au point des conditions spécifiques ; et on ne peut préparer par cette voie que des dipeptides ; de plus dans le cas d'hydrolyse des lactames mixtes, on obtient toujours un

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir le titre de Docteur de l'Université (Mention Sciences) et soutenu le 11 décembre 1953.

(1) E. Fischer et E. Fourneau, *Ber. Chem. Gesells.*, 1901, 34, 2870.

mélange de dipeptides qu'il est difficile de séparer par les méthodes de purification habituelles ; enfin on ne peut pas obtenir les peptides optiquement actifs, à cause de la racémisation.

L'introduction par Fischer [2] de la méthode d'amination des dérivés haloacylés des amino-acides fit faire un grand pas aux recherches dans ce domaine et cette méthode resta la plus importante jusqu'en 1932.

Cependant cette méthode est assez limitée par le fait que les chlorures d'acide qui servent de matières premières sont assez difficilement accessibles et par le fait que cette réaction ne peut être utilisée que pour les peptides contenant des amino-acides simples.

C'est Bergmann et Zervas [3] qui ont introduit en 1932 une méthode qui s'est avérée extrêmement utile à cause de sa large application. Ils ont utilisé le chloroformiate de benzyle pour bloquer la fonction aminée ; et ce groupe peut être éliminé par hydrogénation catalytique sans couper la liaison peptidique. Dans l'application de cette méthode, T. H. Mead [4] et V. du Vigneaud [5] ont montré qu'on peut enlever ce groupe par réduction avec l'iodure de phosphonium ou le sodium dans l'ammoniac liquide, ce qui est préférable dans les cas où la molécule contient le groupe — SH qui empêche le catalyseur d'agir.

Etant donné l'importance croissante de la liaison peptidique en biochimie, des chercheurs de plus en plus nombreux se sont occupés du problème de la synthèse des peptides. Ces dernières années, un grand nombre de méthodes utilisant les anhydrides mixtes ont été employées avec des résultats variés. Parmi celles-ci, celle qui présente le plus d'intérêt est celle de J. Legette Bailey [6] qui utilise les anhydrides carbamiques [de Leuchs et Bergmann [7]] qui réagissent d'une façon générale avec les esters des amino-acides.

Chantrenne [8] a fait réagir le phosphate d'argent neutre avec le chlorure d'acide de la N-benzylcarboxylglycine pour former le N-benzylcarboxylglycylphosphate, qui réagit facilement avec les amino-acides pour donner les peptides N-benzylcarboxylés correspondants. Cette réaction se fait dans des conditions très proches de celles de l'organisme vivant.

Un travail analogue est celui de Sheehan et Frank [9] qui ont fait

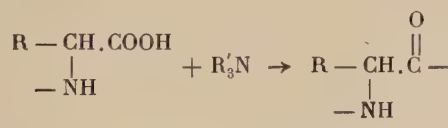
---

[2] E. Fischer, *Ber. Chem. Gesells.*, 1899, **32**, 3637 ; 1903, **36**, 2106, 2982.
[3] Bergmann et Zervas, *Ber. Chem. Gesells.*, 1932, **65**, 1192.
[4] T. H. Mead et C. R. Harington, *Biochem. J.*, 1935, **29**, 1602.
[5] V. du Vigneaud et G. L. Miller, *J. Biol. Chem.*, 1936, **116**, 469.
[6] J. Legette-Bailey, *Nature*, 1949, **164**, 889.
[7] Leuchs et Bergmann, *Ber. Chem. Gesells.*, 1932, **65**, 1194.
[8] H. Chantrenne, *Nature*, 1949, **164**, 756.
[9] Sheehan et Frank, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1312.

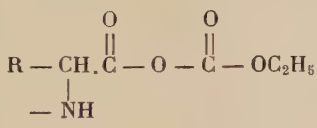
réagir les mono et les diesters de l'acide phosphorique avec les chlorures des amino-acides. Dans les deux cas la synthèse des peptides est limitée par les difficultés rencontrées dans la préparation des chlorures d'acide des amino-acides. On peut encore mentionner les travaux de quelques autres chercheurs qui ont étudié différents anhydrides mixtes avec d'assez bons résultats. Ce sont Wieland et ses collaborateurs ([10]), Keener ([11]), Anderson, Welcher et Young ([12]).

La méthode la plus intéressante du point de vue rendement, facilité de purification des produits et simplicité des conditions expérimentales, est celle de Boissonnas ([13]) et c'est cette méthode qui a été utilisée dans le présent travail.

Au premier stade de la réaction dans des conditions anhydres une molécule d'une base tertiaire est ajoutée à une solution organique (qui ne possède pas un H mobile) contenant la quantité équimoléculaire d'un amino-acide ou d'un peptide N-acylé et refroidi à 0°-10° :

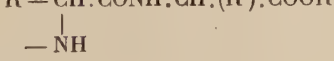


On ajoute à cette solution une molécule de chlorocarbonate d'éthyle ou de méthyle et on l'agite quelques minutes, on obtient ainsi l'anhydride mixte :



qui peut être isolé mais qu'on ne peut pas facilement purifier sans décomposition.

Quand on introduit dans cette solution le sel ou l'ester d'un amino-acide dissous dans un solvant organique ou dans l'eau, il y a immédiatement un dégagement de CO_2 et formation de la liaison peptidique :



L'acide chlorhydrique formé est éliminé par l'amine tertiaire et il

---

([10]) T. Wieland, W. Kern et R. Sehring, *Anal. der Chim.*, 1950, 569, 117. T. Wieland et R. Sehring, *Anal. der Chem.*, 1950, 569, 122.
([11]) G. W. Kenner, *Chem. and Industry*, 1951, 15.
([12]) G. W. Anderson et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 501.
([13]) R. A. Boissonnas, *Helv. Chem. Acta*, 1951, 34, 874.

n'est pas nécessaire par conséquent d'ajouter un alcali au cours de la réaction.

Comme dans le travail de Boissonnas, mentionné plus haut, on a toujours employé la tri-*n*-butylamine comme base tertiaire à cause de la solubilité de ses sels dans presque tous les solvants organiques. Le produit commercial a été redistillé à la pression ordinaire et conservé sur de la soude caustique.

Cette méthode a été étudiée en même temps que Boissonnas par J. R. Vaughan Jr ([14]) et R. L. Osato ([15]) ; ils ont réalisé la synthèse de plusieurs peptides optiquement actifs et ont montré l'effet du solvant sur la racémisation.

L'exposé de ce travail sera divisé en cinq chapitres :

1) Un bref exposé des méthodes utilisées dans ce travail pour obtenir les amino-acides.
2) La préparation de quelques N-dérivés de la valine.
3) La préparation des esters des dipeptides N-benzylcarboxylés et leur saponification.
4) La préparation des esters des tripeptides N-benzylcarboxylés et leur saponification.
5) La préparation des peptides libres à partir des peptides N-benzylcarboxylés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

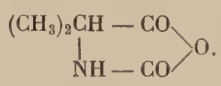
La *dl*-valine.

La plupart des peptides synthétiques, préparés jusqu'à présent, sont ceux contenant la leucine, la glycine, l'alanine, etc., mais on n'a porté que peu d'attention à ceux de la *dl*-valine. En effet, à ma connaissance, jusqu'au présent travail, même le dipeptide de la *dl*-valine était inconnu et c'est pour combler cette lacune que j'ai décidé de travailler sur quelques dérivés de cet amino-acide.

Certainement cette lacune n'est pas due au fait que la valine est de moindre importance, mais il est bien connu que la préparation et la purification des peptides en général sont assez longues et difficiles et nécessitent pour chacun d'eux la mise au point des conditions spéciales.

([14]) J. R. Vaughan Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3549.
([15]) J. R. Vaughan Jr et R. L. Osato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 676.

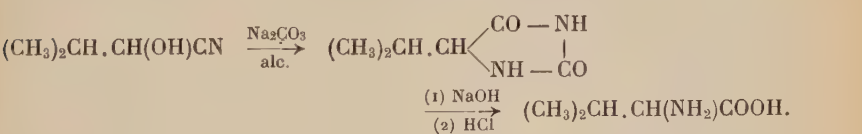
Par exemple, d'après les méthodes classiques on prépare les peptides à partir du chlorure de l'amino-acide N-acylé, mais dans le cas de la *dl*-valine je n'ai pas pu obtenir le chlorure d'acide à partir de la N-benzylcarboxyl *dl*-valine ; plusieurs essais ne m'ont jamais donné que l'anhydride carbamique de ce corps :



On sait depuis longtemps que la valine est un des amino-acides obtenus dans l'hydrolyse des protéines, mais ce n'est qu'avec Fischer qu'on a franchi une étape importante de sa séparation et de sa purification, grâce à la méthode de distillation des esters. Il a montré plus tard que la valine est l'acide α-amino-isovalérique en préparant le dérivé formylé de l'acide synthétique et en le dédoublant au moyen d'un alcaloïde, la brucine. C'est lui aussi qui a donné à l'acide α-amino-isovalérique le nom de *valine*.

Plus récemment des chercheurs ont établi une classification des amino-acides par ordre de leur importance dans l'organisme vivant, la valine est parmi les douze qui sont considérés comme essentiels et on a trouvé qu'elle est nécessaire dans l'alimentation pour assurer la croissance et l'équilibre de l'azote.

Pour préparer la *dl*-valine, qui est la base de ce travail, j'ai employé la méthode des hydantoïnes dont J. Anatol ([16]) a bien voulu me donner les détails personnellement. Il a préparé la cyanhydrine de l'isobutanal ; puis l'hydantoïne qu'il a saponifiée :



On a opéré comme ceci : on ajoute l'aldéhyde isobutylique à une solution de $NaHSO_3$ de densité 1,32, en maintenant la température aux environs de 0° et en agitant ; puis on introduit une solution saturée de cyanure de potassium en excès. L'huile qui se sépare est décantée et la solution aqueuse est extraite à l'éther. Après avoir chassé l'éther, on distille en présence d'une goutte d'acide phosphorique et on obtient, avec 83 p. 100 de rendement, la 5-isopropyl-cyanhydrine.

Cette cyanhydrine est versée dans une solution de carbonate d'ammonium dans l'alcool à 50 p. 100 et le mélange est chauffé pendant 3 h 1/2 à 60°-64°, puis on enlève le réfrigérant et on élève la tempé-

([16]) J. Anatol, *Comptes rendus*, 1951, 232, 536-538.

rature jusqu'à 80° pendant 1 h 1/2. On acidifie au rouge Congo par l'acide chlorhydrique concentré et en refroidissant le produit cristallise. Après recristallisation dans l'eau, la 5-isopropylhydantoïne est obtenu avec environ 75 p. 100 de rendement.

On saponifie l'hydantoïne par chauffage à l'ébullition pendant 24 heures avec une solution quatre fois normale de soude (5 molécules de soude pour 1 molécule d'hydantoïne). On neutralise au rouge Congo par l'acide chlorhydrique, on filtre et on évapore à sec. Le résidu est épuisé plusieurs fois avee de l'alcool absolu chaud. Cette solution alcoolique contenant le chlorhydrate de la valine est traitée par un léger excès de pyridine ; la valine qui précipite est recristallisée en la dissolvant dans la plus petite quantité possible d'eau chaude puis en ajoutant un volume égal d'alcool.

La *dl*-valine fond à 315° avec décomposition et est obtenue avec 75 p. 100 de rendement par rapport à l'hydantoïne.

J'ai également préparé la *dl*-valine selon la méthode de C. S. Marvel ([17]).

Il existe dans la littérature d'autres méthodes de préparation de la *dl*-valine qui donnent d'assez bons rendements, mais qui sont des procédés moins directs que celui décrit plus haut.

La *dl*-leucine.

Cet aminoacide a été employé sous forme d'ester au cours de ce travail et il a été préparé selon la méthode de Bouveault ([18]). Grâce à certaines modifications on a pu l'obtenir très pur et avec de bons rendements.

La méthode consiste à transformer l'acétylacétate d'éthyle en dérivé isopropylé, à traiter celui-ci par la nitrite d'éthyle et à réduire l'oxime ainsi obtenue.

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + RX \rightarrow CH_3.COCH(R)COOC_2H_5$$
$$\xrightarrow{C_2H_5ONO} R - C.(NOH).COOC_2H_5 \xrightarrow[HCl]{Zn} R - CH(NH_2)COOC_2H_5.$$

On opère de la façon suivante. On prépare le dérivé alcoylé de l'acétylacétate d'éthyle par les méthodes habituelles et on l'ajoute à une solution moléculaire d'alcoolate de sodium refroidie à 0° ; puis en agitant, on introduit du nitrite d'éthyle en léger excès — on abandonne le mélange à la température ordinaire pendant une nuit — puis on chasse la plus grande partie de l'alcool sous pression réduite

([17]) C. S. Marvel, *Organic syntheses*, vol. 20, 106.
([18]) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 [3], 31, 1181.

et le résidu est versé dans un volume égal d'eau. Après extraction à l'éther, on neutralise au rouge Congo par l'acide chlorhydrique concentré en refroidissant avec de la glace. On extrait plusieurs fois à l'éther et on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, l'oxime cristallise. Cet oxime distille sans décomposition sous 2 m.

J'ai réduit cet oxime par le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique gazeux dans l'alcool absolu et à froid. Quand tout le zinc a disparu on chasse une partie de l'alcool, on verse sur de la glace et on ajoute de l'ammoniaque concentrée jusqu'à ce que tout le chlorure de zinc formé soit dissous. L'ester qui est ainsi libéré de son chlorhydrate est épuisé soigneusement à l'éther — on sèche sur du sulfate de sodium anhydre et on chasse l'éther. L'ester distille très bien. Le rendement est de 60 p. 100 par rapport à l'acétyl-acétate d'éthyle alcoylé.

Cette méthode permet d'obtenir les esters rapidement et très purs. Toutes ces réactions ne demandent que deux jours.

La *dl*-norleucine.

Dans ce travail j'ai préparé l'ester de cet aminoacide avec 75 p. 100 de rendement en utilisant la méthode de Bouveault, modifiée comme il est dit plus haut pour la *dl*-leucine.

La *dl*-phénylalanine.

Une partie de cet aminoacide employée dans ce travail a été préparée par la méthode présentée par H. B. Gilespu et H. R. Synder [19].

J'ai aussi préparé l'ester de cet aminoacide selon la modification de la méthode de Bouveault mentionnée plus haut. J'ai obtenu un produit très pur avec environ 60 p. 100 de rendement par rapport à l'acétoacétate d'éthyle alcoylé.

L'acide *dl*-aspartique.

Au cours de ce travail, l'ester de l'acide aspartique a été préparé selon la méthode de Bouveault modifiée, mais le rendement n'est que de 25 p. 100 environ. On a aussi préparé l'acide en abandonnant pendant 2 semaines à la température du laboratoire l'acide bromosuccinique dans l'ammoniaque concentrée : le rendement est d'environ 40 p. 100 par rapport à l'acide bromé.

---

[19] H. B. Gilespu et H. R. Synder, *Organic syntheses*, coll. vol. II, 1943, 447.

L'acide *d*-glutamique.

Dans ce travail seule la forme active de l'acide glutamique a été utilisée et préparée très facilement par la méthode de H. King ([20]) par hydrolyse du gluten.

La *dl*-alanine.

J'ai obtenu cet aminoacide avec des rendements de 70 p. 100 en utilisant la méthode de Tobil et Ayres ([21]). Elle consiste à traiter l'acide α-bromopropionique par un grand excès d'ammoniaque et à abandonner le mélange pendant 4 jours dans un flacon bien bouché.

CHAPITRE II

Préparation de quelques N-dérivés de la *dl*-valine.

Il est bon de noter ici que dans la préparation des peptides et autres dérivés des aminoacides, il est de première importance que les matières premières soient aussi pures que possible. Même quand cette condition est réalisée, on les obtient presque toujours sous forme d'huile qu'il est extrêmement difficile de faire cristalliser; et cette cristallisation n'est possible que quand on a mis au point les conditions optima pour chacun des composés.

Pour la synthèse des peptides, il est généralement nécessaire de bloquer la fonction aminée par un groupe quelconque. Dans la littérature on cite plusieurs de ces groupes qui peuvent être éliminés de différentes façons. On en donne ici quelques-uns qui me semblent les plus intéressants et la façon de les enlever.

1) Le groupe N-benzylcarboxyle peut être enlevé par :

réduction catalytique ([22]);
l'acide chlorhydrique dilué ([23]);
le sodium dans l'ammoniac liquide ([24]);
l'iodure de phosphonium ([25]);
l'acide iodhydrique dans l'acide acétique ([26]);
l'acide bromhydrique dans l'acide acétique ([27]).

([20]) H. King, *Synthèses organiques*, coll. vol. **1**, 45.
([21]) W. C. Tobil et C. B. Ayres, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 950.
([22]) M. Bergmann et L. Zervas, *Ber. Chim. Gesells.*, 1932, **65**, 1192.
([23]) J. White, *J. Biol. Chem.*, 1934, **106**, 141.
([24]) R. A. Sifferd et V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.*, 1935, **108**, 753.
([25]) T. H. Mead et C. R. Harington, *Biochem. J.*, 1935, **29**, 1602.
([26]) E. Waldschmidt-Leitz et K. Kuhm, *Ber. Chem. Gesells.*, 1951, **84**, 381.
([27]) R. A. Boissonnas et G. Preitnev, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2240.

2) Le groupe N-tosyle est éliminé par :

l'acide iodhydrique en présence d'iodure de phosphonium ([28]);

le sodium dans l'ammoniac liquide ([29]).

3) Le groupe N-*p*-bromobenzylcarboxyle et le groupe N-*p*-nitrobenzylcarboxyle ([30]) sont enlevés par hydrogénation catalytique.

4) Le groupe N-phtaloyle est enlevé par l'hydrate d'hydrazine ([31]).

5) Le groupe N-formyle est enlevé par l'acide chlorhydrique dans l'alcool à température ordinaire ([32]).

Pour pouvoir choisir le dérivé acidylé de la *dl*-valine qui convenait le mieux pour les condensations que je me suis proposées de faire, j'ai préparé un certain nombre de ces dérivés. L'expérience a montré, comme on l'a dit plus haut, que pour les synthèses envisagées, c'est le dérivé N-benzylcarboxylé qui donne les meilleurs résultats.

Chloroformiate de benzyle ou chlorure de l'acide benzylcarbonique. — En vue de préparer la N-benzylcarboxyl-*dl*-valine il a été nécessaire de préparer le chloroformiate de benzyle et pour cela j'ai utilisé la méthode de Bergmann ([33]) qu'on peut résumer par le schéma suivant :

$$C_6H_5.CH_2OH + Cl-CO-Cl \rightarrow C_6H_5.CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl.$$

Plus récemment le chloroformiate de benzyle a été aussi préparé très pur et avec de bons rendements par Farthing ([34]). Il a traité directement l'alcool benzylique par l'oxychlorure de carbone à 20°-30° et il a obtenu un produit incolore avec 91 p. 100 de rendement.

1) **N-benzylcarboxyl-*dl*-valine** $C_{13}H_{17}O_4N$ (*). — J'ai réalisé la synthèse de ce produit en traitant le sel de sodium de la *dl*-valine par le chloroformiate de benzyle :

$$(CH_3)_2CH.CH.(NH_2)COOH + Cl.COOCH_2.C_6H_5 \xrightarrow[(2)\ HCl]{(1)\ NaOH} (CH_3)_2CH.CH.(COOH)NH.COOCH_2.C_6H_5.$$

([28]) E. Fischer, *Ber. Chem. Gesells.*, 1915, **48**, 93.
R. Schonheimer, *Z. Physiol. Chem.*, 1926, **154**, 203.

([29]) V. du Vigneaud et C. K. Behrens, *J. Biol. Chem.*, 1937, **117**, 27.

([30]) F. H. Cappenter et D. T. Gish, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3818; 1953, **75**, 950.

([31]) H. R. Ing et R. H. F. Manske, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2348.

([32]) S. G. Walsy, *Chem. et Ind.*, 1953, 107.

([33]) M. Bergmann, *Ber. Chem. Gesells.*, 1932, **65**, 1194.

([34]) A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3213.

(*) J'ai consulté le mode de nomenclature du traducteur (M. Carré) qui a été employé dans le *Bulletin de la Société chimique de France*. Exemple : 1933, **54**, 64, où il écrit N-benzylcarbonate d'aharzine ; mais j'ai estimé préférable l'emploi du radical N-benzylcarboxyle.

On dissout 9 g de soude pure dans 250 cm³ d'eau et on refroidit à 0°-5°. A cette solution on ajoute 10 g de *dl*-valine et 15 g de chloroformiate de benzyle en agitant vigoureusement. On continue l'agitation et le refroidissement pendant 2 heures jusqu'à dissolution de l'huile. Puis on extrait à l'éther jusqu'à ce que la solution aqueuse soit incolore. Cette solution aqueuse est acidifiée au rouge Congo par de l'acide chlorhydrique concentré. On extrait plusieurs fois à l'éther l'huile qui s'est formée, on sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre, puis on chasse l'éther ; l'huile qui reste est dissoute dans 20 cm³ de chloroforme et on ajoute goutte à goutte de l'éther de pétrole jusqu'à trouble persistant. On abandonne la nuit dans la glacière. Les cristaux très fins qui se forment sont lavés deux ou trois fois avec des petites quantités d'un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole à 5o p. 100. En traitant les eaux-mères par l'éther de pétrole, on récupère des cristaux aussi purs que les premiers. On obtient ainsi en tout 18,2 g de produit qui fond à 70°-71°. Le rendement est d'environ 85 p. 100.

Anal. : Calc. pour $C_{13}H_{17}O_4N$ p. 100 : N, 5,57. — Tr. : N, 5,72.

Le N-benzylcarboxyl-*dl*-valine est soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole, elle a une odeur légèrement aromatique.

Si on abandonne l'huile obtenue après avoir chassé l'éther à la température ordinaire, la N-benzylcarboxyl-*dl*-valine cristallise en grands prismes rectangulaires incolores. Ce corps a été déjà décrit ([35]) comme fondant à 72°-73°.

2) **N-carbéthoxyl-*dl*-valine** $C_8H_{15}O_4N$. — Ce produit a été préparé, comme dans le cas de la N-benzylcarboxyl-*dl*-valine, par action du chloroformiate d'éthyle sur la *dl*-valine dans une solution de soude normale :

$$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)COOH + C_2H_5COOCl \xrightarrow[(2)\ HCl]{(1)\ NaOH} (CH_3)_2CH\ \underset{\displaystyle NH.COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}.COOH.$$

On ajoute 10 g de *dl*-valine à une solution normale de soude, la proportion étant de deux molécules de soude pour une molécule de *dl*-valine. Le mélange est refroidi à 0° et, en agitant, on fait tomber goutte à goutte 9 g de chloroformiate d'éthyle, en 20 minutes environ. On continue l'agitation et le refroidissement pendant 1/2 heure, puis on extrait à l'éther. La solution aqueuse est acidifiée au rouge

---

([35]) J. W. Hinmann, E. L. Caron et H. N. Christensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 1620-1626.

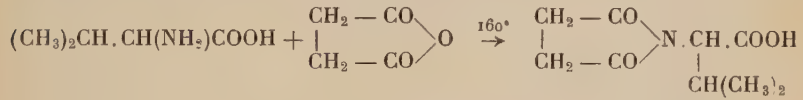
Congo par de l'acide chlorhydrique concentré et on épuise soigneusement à l'éther l'huile qui se forme, on lave la solution à l'eau et on sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après avoir chassé l'éther, on abandonne l'huile à la température du laboratoire, elle cristallise en grands prismes rectangulaires incolores.

On obtient un rendement de 80 p. 100 en produit qui fond à 64°-65°.

Anal. : Calc. pour $C_8H_{13}O_4N$ p. 100 : N, 7,40. — Tr. : N, 7,70.

Ce composé est plus soluble dans l'eau que le dérivé N-carbobenzoxylé correspondant de la *dl*-valine et il faut extraire la solution aqueuse plusieurs fois pour obtenir le rendement maximum. Il est soluble dans l'éther, dans l'alcool, insoluble dans l'éther de pétrole.

3) **N-succinyl-*dl*-valine** $C_9H_{13}O_4N$. — Ce composé a été préparé par chauffage de l'anhydride succinique avec de la *dl*-valine :

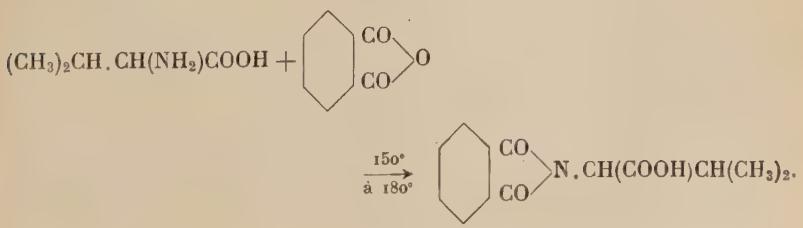


Dans un ballon de 250 cm³, on mélange 9,2 g d'anhydride succinique avec 1 g de *dl*-valine et on chauffe jusqu'à 160°, puis on ajoute encore 9 g de *dl*-valine par petites quantités en agitant. On chauffe encore quelques minutes après la fin de l'introduction, puis on verse le liquide épais et brun sur une plaque de porcelaine lisse. Quand le produit est froid et solidifié, on le pulvérise et on le dissout dans 60 cm³ d'eau chaude.

Après traitement au noir animal, on abandonne la solution incolore dans la glacière pendant la nuit. On obtient 82 p. 100 environ de rendement. C'est une poudre amorphe, qui fond à 199°-200°, avec décomposition.

Anal. : Calc. pour $C_9H_{13}O_4N$ p. 100 : N, 6,92. — Tr. : N, 6,40.

N-phtaloyl-*dl*-valine $C_{13}H_{13}O_4N$. — Par le procédé décrit plus haut pour la succinyl-*dl*-valine on a réussi à préparer le dérivé N-phtaloylé de la *dl*-valine :



On mélange 11 g d'anhydride phtalique avec 1 g de *dl*-valine et on chauffe jusqu'à 150°, puis on introduit les 9 g restants de *dl*-valine par petites quantités, en agitant ; on laisse la température s'élever jusqu'à 180° pendant quelques minutes. Le produit solide obtenu après refroidissement est pulvérisé et dissous dans un excès de solution normale de soude. Cette solution est extraite à l'éther, puis la couche aqueuse est neutralisée au rouge Congo par l'acide chlorhydrique dilué. De cette solution précipite un solide blanc qui est recristallisé dans l'alcool dilué, il fond à 165°-167°, le rendement est de 60 p. 100.

Anal. : Calc. pour $C_{13}H_{13}O_4N$ p. 100 : N, 5,67. — Tr. : N, 5,44.

Anhydride carbamique de la *dl*-valine $C_6H_9O_3N$. — On a préparé ce produit en vue d'obtenir des peptides par la méthode de Bailey ([6]) mais les résultats n'étant pas satisfaisants, on a finalement abandonné ce procédé.

L'anhydride carbamique de la *dl*-valine a été préparé en faisant agir le chlorure de thionyle sur le dérivé N-benzylcarboxylé correspondant en milieu chloroformique :

$$(CH_3)_2CH.CH(NH\,COOCH_2.C_6H_5).COOH + SOCl_2 \xrightarrow[CHCl_3]{60} (CH_3)_2CH.CH(NH-CO)-CO\rangle O.$$

On dissout 5,22 g de N-benzylcarboxyl-*dl*-valine dans 20 cm³ de chloroforme et on introduit 2,38 g de chlorure de thionyle. Au bain-marie et en utilisant un réfrigérant, on chauffe jusqu'à la fin du dégagement d'acide chlorhydrique, pendant 20 minutes environ. Après refroidissement on ajoute de l'éther de pétrole. Le produit cristallise en plaques blanches brillantes. Après recristallisation dans le chloroforme et l'éther de pétrole, on obtient 2,5 g d'un produit qui fond à 80°.

Le rendement est de 90 p. 100.

Anal. : Calc. pour $C_6H_9O_3N$ p. 100 : N, 9,79 ; H, 6,30 ; C, 50,35. — Tr. : N, 9,82 ; H, 6,41 ; C, 50,58.

On a obtenu le même produit en essayant de préparer le chlorure d'acide de la N-benzylcarboxyl-*dl*-valine. En refroidissant à 0°, la quantité théorique de pentachlorure de phosphore a été ajoutée à une solution éthérée de N-benzylcarboxyl-*dl*-valine. Après addition d'éther de pétrole, on obtient un solide qui précipite et qui, recristallisé dans le chloroforme et l'éther de pétrole a le même point de fusion que le produit décrit ci-dessus. Le mélange des deux ne provoque pas d'abaissement du point de fusion.

Ce produit a également été préparé par Hanbey ([36]) mais en faisant agir le chlorure de thionyle sur la N-méthylcarboxyl-*dl*-valine, il donne comme point de fusion 78°-79°.

Tous les produits obtenus au cours de ce travail ont été préparés à partir des amino-acides racémiques sauf dans le cas des dérivés contenant l'acide *d*-glutamique.

Tous les points de fusion ont été pris sur le bloc Maquenne, sans correction.

CHAPITRE III

La préparation des esters des dipeptides N-benzylcarboxylés et leur saponification.

Quand on utilise la méthode de Boissonnas pour la préparation des peptides, les solvants doivent être anhydres de façon à empêcher la décomposition du chlorocarbonate d'éthyle. Cette décomposition peut être représentée par le schéma suivant :

en présence d'eau :

$$Cl - COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + CO_2 + HCl$$

en présence d'alcool :

$$Cl - COOC_2H_5 + C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5O)_2CO + HCl.$$

L'expérience a montré que même en présence d'une trace d'eau ou d'alcool les rendements sont considérablement abaissés. Puisque la réaction est possible dans différents solvants anhydres tels que l'éther, le chloroforme, le dioxane, l'acétate d'éthyle, le tétrachlorure de carbone, etc., il reste à choisir celui qui présente le moins de difficultés pour isoler et purifier le produit.

Parmi ces différents solvants, on a trouvé que l'éther constituait le milieu le plus pratique dans le cas de la condensation d'un amino-acide N-acylé ou d'un peptide avec un ester d'amino-acide ou d'un autre peptide. Ceci est vrai même pour les peptides N-acylés qui sont peu solubles dans l'éther, parce que, au cours de la réaction, il se forme soit le sel de l'amine tertiaire, soit l'anhydride mixte qui sont l'un ou l'autre solubles. On a également remarqué que quand on condense un amino-acide N-acylé ou un peptide avec le sel de sodium d'un autre amino-acide ou peptide, le meilleur solvant est le dioxane. Il est plus difficile d'isoler les produits quand on a employé

([36]) W. E. Hanbey, S. G. Waly et J. Watson, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3009.

le dioxane comme solvant, que quand on a employé l'éther, mais d'autre part, le dioxane a l'avantage d'être miscible à l'eau.

Le dioxane a été purifié selon la méthode de Vogel ([36 bis]) qui permet d'enlever les acétals du produit de commerce.

La formation des peptides selon la méthode de Boissonnas peut être divisée en deux parties :

1) La formation de l'anhydride mixte de l'amino-acide N-acylé ou du peptide avec du chloroformiate d'éthyle en présence d'une amine tertiaire.

$$R-\underset{\displaystyle -NH}{\underset{|}{CH}}.COOH \xrightarrow{(C_4H_9)_3N} R-CH.COO[(C_4H_9)_3N].H$$

$$\xrightarrow{Cl.COOC_2H_5} R-\underset{\displaystyle -NH}{\underset{|}{CH}}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + (C_4H_9)_3N,\ HCl \text{ où } R = \text{alcoyle.}$$

2) La réaction de cet anhydride avec l'ester d'un aminoacide ou le sel de sodium d'un amino-acide ou d'un peptide.

$$R-\underset{\displaystyle NH}{\underset{|}{CH}}.\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + R'-CH(NH_2)COOR''$$

$$\rightarrow R-\underset{\displaystyle -NH}{\underset{|}{CH}}.CONH.CH(R')COOR''$$

où $R' =$ alcoyl et $R'' = Na$ ou C_2H_5.

Dans chaque série on a étudié plusieurs composés et quand c'était possible on les a préparés dans des conditions expérimentales différentes ; par exemple, les dipeptides N-benzylcarboxylés ont été préparés par saponification des esters correspondants et, d'autre part, en condensant le sel de sodium d'un amino-acide avec l'anhydride mixte correspondant.

N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valinate d'éthyle $C_{20}H_{30}O_5N_2$:

$$(CH_3)_2CH.\underset{\displaystyle NHCOOCH_2C_6H_5}{\underset{|}{CH}}.CONH.CH(COOC_2H_5)CH(CH_3)_2.$$

On dissout 2,61 g de N-benzylcarboxyl-*dl*-valine dans 25 cm³ d'éther anhydre et on introduit 1,85 g de tri-*n*-butylamine. Le mélange est refroidi à 0° et on ajoute 1,08 g de chloroformiate

([36 bis]) VOGEL, *Practical organic chemistry*, Longmans, Green et Co, London, 1951, 175.

d'éthyle. On continue à refroidir et à agiter pendant environ 10 minutes, puis on ajoute 1,45 g de valinate d'éthyle en solution dans l'éther anhydre. Il y a dégagement de CO_2. Après quelques minutes la solution éthérée est lavée deux ou trois fois avec 25 cm³ d'eau, une fois avec 5 cm³ d'acide chlorhydrique normal, une fois avec 25 cm³ d'eau, deux fois avec 5 cm³ d'une solution de carbonate de soude à 10 p. 100 et enfin avec de petites quantités d'eau. Après ces lavages le produit cristallise en général dans la solution éthérée. Les cristaux sont essorés et lavés avec une petite quantité d'éther. Les eaux-mères sont évaporées presque à sec sous pression réduite. Ces cristaux réunis avec ceux obtenus immédiatement sont séchés à l'air et sont dissous dans 25 cm³ d'alcool à 95 p. 100 à froid. A cette solution alcoolique on ajoute une petite quantité d'eau jusqu'à trouble. On abandonne pendant la nuit et on obtient ainsi des aiguilles extrêmement fines. On retrouve encore des cristaux dans les eaux-mères en les traitant par un peu d'eau.

Au total on obtient 3,2 g d'un produit qui fond à 83°-84°, soit environ 80 p. 100 de la théorie.

Anal. : Calc. pour $C_{20}H_{30}O_5N_2$ p. 100 : N, 7,40. — Tr. : N, 7,57.

En opérant de la même façon et en utilisant des quantités équimoléculaires d'anhydrides mixtes et d'amino-esters, j'ai pu préparer les esters des dipeptides N-benzylcarboxylés suivants :

(où $R = CO.OCH_2.C_6H_5$).

1) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*norleucinate d'éthyle* $C_{21}H_{32}O_5N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(C_4H_9)COOC_2H_5.$$

F. 71°-72° C (rec. alc. dil.) aiguilles. Rdt : 68-70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,14. — Tr. : N, 7,08.

2) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl-glycinate d'éthyle* $C_{17}H_{24}O_5N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH_2.COOC_2H_5.$$

F. 105°-106° C (rec. éther) aiguilles. Rdt : 83 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 8,33. — Tr. : N, 8,32.

3) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*leucinate d'éthyle* $C_{21}H_{32}O_5N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(iso\text{-}C_4H_9)COOC_2H_5.$$

F. 98°-99° C (rec. alc. dil.) aiguilles. Rdt : 75 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,14. — Tr. : N, 7,16.

4) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*phénylalaninate d'éthyle* (*) $C_{24}H_{30}O_5N_2$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(CH_2C_6H_5)COOC_2H_5$.

F. 123° C (rec. alc. dil.) aiguilles. Rdt : 80 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 6,57. — Tr. : N, 6,50.

5) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*alaninate d'éthyle* (**) $C_{18}H_{26}O_5N_2$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(CH_3)COOC_2H_5$.

F. 113° C (rec. éther-éther de pétrole et alc. dil.) aiguilles. Rdt : 86 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 8,00. — Tr. : N, 8,40.

6) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*asportate de diéthyle* $C_{21}H_{30}O_7N_2$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(COOC_2H_5)CH_2.COOC_2H_5$.

F. 96° C poudre amorphe (rec. éther-éther de pétrole). Rdt : 76 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 6,63. — Tr. : N, 6,71.

7) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-d-*glutamate de diéthyle* $C_{22}H_{32}O_7N_2$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(COOC_2H_5)CH_2.CH_2.COOC_2H_5$.

F. 106° C poudre amorphe (rec. alc. dil.). Rdt : 45 p. 100.
$[\alpha]_D^{27°} = 18°50$ (alc.).

Anal. : Calc. p. 100 : N, 6,42. — Tr. : N, 6,65.

Saponification des esters des dipeptides benzylcarboxylés.

La saponification des esters qui viennent d'être décrits a été réalisée, sauf pour celle de N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*d*-glutamate de diéthyle, en les traitant en solution alcoolique par un léger excès de solution normale de soude. La saponification et la purification du N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valinate d'éthyle sont données ici pour montrer les conditions générales (où R = — $COOCH_2C_6H_5$).

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(\text{iso-}C_3H_7)COOC_2H_5 \xrightarrow[(2)\ HCl]{(1)\ NaOH} (CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(\text{iso-}C_3H_7)COOH.$$

(*) Ce produit a été déjà préparé ([15]) et on donne comme point de fusion 138°-140°. Je ne trouve pas une explication pour cette différence. Les analyses de ce composé et tous les autres corps préparés à partir de lui indiquent qu'il doit être le corps nommé.

(**) Ce corps a été aussi préparé par le même savant ([15]) qui donne le même point de fusion (113°).

On dissout 3,78 g de N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valinate d'éthyle dans 30 cm³ d'alcool à 95 p. 100 et on ajoute 11 cm³ de soude normale. Le mélange est maintenu pendant 3 heures 1/2 à 4 heures à 35° dans un bain-marie à température constante. Puis on refroidit et on neutralise avec exactement 11 cm³ d'acide chlorhydrique normal. On ajoute 7 à 8 volumes d'eau. L'huile qui précipite est extraite à l'éther et la solution éthérée est lavée à l'eau, puis 4 fois avec 5 cm³ de soude normale. La solution alcaline est neutralisée au rouge Congo par de l'acide chlorhydrique normal. L'huile qui précipite cristallise au bout d'une heure environ. Les cristaux sont bien lavés à l'eau et séchés à l'air. Pour les recristalliser on les dissout dans 40 cm³ d'éther contenant 30 p. 100 d'alcool, on traite à l'ébullition au noir animal. A la solution incolore on ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à trouble. On obtient après une nuit 3,3 g d'une poudre amorphe qui fond à 142°-143°. Le rendement est d'environ 87 p. 100.

On peut aussi le recristalliser dans l'alcool méthylique ou éthylique dilué ; on l'obtient ainsi sous forme de fines aiguilles incolores.

On peut aussi effectuer la saponification à la température du laboratoire en abandonnant le mélange pendant une nuit. On dilue ensuite avec deux fois son volume d'eau ; l'ester qui n'a pas été saponifié précipite sous forme d'huile qui cristallise au bout d'une heure environ ; on filtre et on neutralise la solution avec la quantité théorique d'acide chlorhydrique normal. Après une nuit la cristallisation de l'acide est complète. On le recristallise comme on a dit ci-dessus. Les rendements sont à peu près semblables.

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{26}O_5N_2$ p. 100 : N, 8,00. — Tr. : N, 8,18.

Les composés suivants ont été obtenus de la même façon (ou R = — $COOCH_2C_6H_5$).

1) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl-glycine* $C_{15}H_{20}O_5N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH_2.COOH$$

F. 138°-139° poudre amorphe (éther), aiguilles fines (alc. méthyl. dil.). Rdt : 79-82 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 9,99. — Tr. : N, 10,20.

2) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*norleucine* $C_{19}H_{28}O_5N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(C_4H_9)COOH$$

F. 143°-144° C poudre amorphe (éther-éther de pétrole), aiguilles fines (alc. méthylique dil.). Rdt : 87 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,70. — Tr. : N, 8,13.

3) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*leucine* $C_{19}H_{28}O_5N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH\ (iso\text{-}C_4H_9)COOH$$

F. 135° C aiguilles courtes incolores (éther-éther de pétrole). Rdt : 84 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,70. — Tr. : N, 7,98.

4) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*phénylalanine* $C_{22}H_{26}O_5N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(CH_2C_6H_5)COOH$$

F. 142° C poudre amorphe blanche (éther-éther de pétrole). Rdt : 88 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,03. — Tr. : N, 7,38.

5) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*alanine* $C_{16}H_{22}O_5N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(CH_3)COOH$$

F. 165° C aiguilles fines (alc. méthyl. dil.). Rdt : 82 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 8,66. — Tr. : N, 8,93.

6) *Acide N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*aspartique* $C_{17}H_{22}O_7N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(COOH)CH_2.COOH$$

F. 113° C poudre amorphe (éther-éther de pétrole). Rdt : 66 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,65. — Tr. : N, 7,62.

Comme on l'a noté plus haut, on obtient des peptides N-acylés quand on fait agir le sel de sodium d'un aminoacide ou d'un peptide sur l'anhydride mixte obtenu à partir d'un aminoacide N-acylé et du chloroformiate d'éthyle en présence de tri-*n*-butylamine.

$$R-\underset{\underset{NH.COOCH_2.C_6H_5}{|}}{CH}.\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + R'-CH(NH_2)COONa \xrightarrow[(2)\ HCl]{(1)\ NaOH} R-\underset{\underset{NH.COOCH_2.C_6H_5}{|}}{CH}.CONH.CH(R')COOH$$

Cette réaction a également été étudiée et les conditions générales sont données ci-dessous en prenant comme exemple la préparation de la *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*valine*.

$$(CH_3)_2CH.\underset{\underset{NH.COOCH_2.C_6H_5}{|}}{CH}.CONH.CH.(iso\text{-}C_3H_7)COOH$$

On ajoute 1,85 g de tri-*n*-butylamine à une solution de 2,61 g de N-benzylcarboxyl-*dl*-valine dans 10 cm³ de dioxane. On refroidit à 10° et en agitant on introduit 1,08 g de chloroformiate d'éthyle.

Après 10 min, on verse dans cette solution d'anhydride mixte qui se forme, 1,17 g de *dl*-valine dissoute dans 10 cm³ de soude normale et 5 cm³ de dioxane. Il y a un très fort dégagement de CO_2, et après quelques minutes on neutralise par l'acide chlorhydrique normal et on ajoute un excès d'eau. On épuise plusieurs fois à l'éther l'huile qui se forme et on lave la solution éthérée à l'eau, puis 4 ou 5 fois avec 5 cm³ de soude normale. On neutralise la solution alcaline au rouge Congo par l'acide chlorhydrique dilué. Au bout de quelques heures, l'huile qui a précipité cristallise. On sèche les cristaux à l'air et on les recristallise dans l'éther et l'éther de pétrole. On obtient 2,8 g c'est-à-dire 80 p. 100 de la théorie, d'une poudre amorphe, qui fond à 142°-144° C. Le mélange de ce composé avec le N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valine, obtenue par saponification de l'ester correspondant, ne provoque pas d'abaissement du point de fusion.

On a pu obtenir les composés suivants de la même manière :

1) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl-glycine* (Rdt : 62 p. 100).
2) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*alanine* (Rdt : 71 p. 100).
3) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*norleucine* (Rdt : 76 p. 100).
4) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*phénylalanine* (Rdt : 62 p. 100).
5) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*leucine* (Rdt : 56 p. 100).
6) *Acide N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-d-*glutamique*.
F. 153°-154° C (plaquettes) éther-éther de pétrole. Rdt : 58 p. 100.

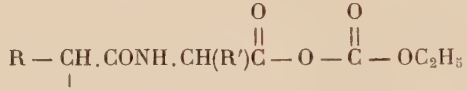
L'identification de ces produits est faite par leurs analyses et par le fait qu'on les a préparés par deux voies différentes. On peut noter que le rendement est un peu plus bas quand on emploie la méthode au sel de sodium. La cristallisation de ces produits en fines aiguilles, est possible dans l'alcool dilué, mais il se produit une légère décomposition. Il semble que cette décomposition soit due à la présence de tri-*n*-butylamine qu'on ne peut éliminer que par plusieurs cristallisations. Cette difficulté ne se présente pas quand on obtient ces mêmes produits à partir des esters car la tri-*n*-butylamine est facilement éliminée des esters au cours de leur traitement et la saponification permet d'obtenir un produit brut exempt de tri-*n*-butylamine.

Cependant pour éviter la décomposition, on peut faire cristalliser ces produits d'abord dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole contenant une petite quantité d'alcool, puis dans l'alcool dilué, mais ces cristallisations successives diminuent le rendement.

CHAPITRE IV

Préparation des esters des tripeptides N-benzylcarboxylés.

J'ai pu obtenir ces produits en employant la même méthode que pour les esters des dipeptides N-benzylcarboxylés en traitant l'anhydride mixte d'un N-benzylcarboxyl dipeptide.



par l'ester d'un aminoacide.

On a toujours opéré dans l'éther anhydre bien que les dipeptides N-benzylcarboxylés soient pratiquement insolubles dans ce solvant. La réaction est possible car le sel formé avec la tri-*n*-butylamine est lui-même soluble.

Pour exposer en détail les conditions de la réaction, on donne comme exemple la préparation du *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*valyl*-dl-*valinate d'éthyle* ($C_{25}H_{39}O_6N_3$).

A une suspension de 3,5 g de N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valine dans 20 cm³ d'éther anhydre on ajoute 1,85 g de tri-*n*-butylamine et à 0° on ajoute 1,08 g de chloroformiate d'éthyle. Au bout d'environ 15 min tout le solide est dissous et on introduit une solution de 1,44 g de valinate d'éthyle dans 5 cm³ d'éther anhydre. Il y a dégagement de CO_2 et formation d'un précipité solide. Au bout de quelques minutes on lave la suspension dans l'éther avec environ 50 cm³ d'eau, puis 2 ou 3 fois avec 10 cm³ de solution de carbonate de soude à 10 p. 100, puis encore à l'eau. Les cristaux sont ensuite essorés et lavés avec une petite quantité d'alcool. On les recristallise dans l'alcool dilué et on obtient 2,3 g de poudre amorphe, soit 48 p. 100 de rendement. Le produit fond à 203°.

Anal. : Calc. pour $C_{25}H_{39}O_6N_3$ p. 100 : N, 8,80 ; C, 62,80 ; H, 8,17. — Tr. : N, 8,83 ; C, 63,18 ; H, 8,19.

On a pu récupérer une partie de la matière première à partir de la solution de carbonate de soude. La réaction n'est jamais complète, même quand on emploie un excès d'ester.

En opérant de cette façon, on a préparé les esters des tripeptides N-benzylcarboxylés suivants (ou R = $COOCH_2C_6H_5$).

1) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*phénylalanyl*-*glycinate d'éthyle* $C_{26}H_{33}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(CH_2C_6H_5)CONH.CH_2.COOC_2H_5$

F. 156°-157° C poudre blanche (alc. dil.). Rdt : 72-73 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 8,69 ; C, 64,60 ; H, 6,83. — Tr. : N, 8,49 ; C, 65,02 ; H, 6,97.

2) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*phénylalanyl*-dl-*leucinate d'éthyle* $C_{30}H_{41}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(CH_2C_6H_5)CONH.CH(iso\text{-}C_4H_9)COOC_2H_5$

F. 153°155° C (alc. dil.) poudre blanche. Rdt : 58-60 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,79 ; C, 66,82 ; H, 7,62. — Tr. : N, 7,73 ; C, 66,77 ; H, 7,71.

3) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*norleucyl-glycinate d'éthyle* $C_{23}H_{35}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(C_4H_9)CONH.CH_2.COOC_2H_5$

F. 156° C poudre blanche (alc. dil.). Rdt : 69 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 9,33. — Tr. : N, 9,40.

4) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*leucyl-glycinate d'éthyle* $C_{23}H_{35}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(iso\text{-}C_4H_9).CONH.CH_2.COOC_2H_5$

F. 127° C poudre blanche (alc. dil.). Rdt : 66 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 9,33. — Tr. : N, 9,55.

5) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*valyl-glycinate d'éthyle* $C_{22}H_{33}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(iso\text{-}C_3H_7)CONH.CH_2.COOC_2H_5$

F. 139°-140° C poudre blanche (alc. dil.). Rdt. : 72 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 9,65. — Tr. : N, 10,02.

La cristallisation du N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valyl-*dl*-valinate d'éthyle présente un peu plus de difficultés que ceux des composés de la même série. On n'a pas réussi à l'obtenir sous une forme nettement cristalline. La saponification doit être menée aussi avec beaucoup de soin ; il est indispensable d'éliminer complètement l'ester qui n'a pas réagi et pour cela il faut, à la fin de la saponification, ajouter de l'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune précipitation d'huile ; quand cette huile est cristallisée, on filtre et on neutralise exactement la solution claire ; il faut ensuite épuiser l'acide à l'éther car il ne cristallise pas sous une forme facilement essorable. Après avoir chassé l'éther on le recristallise dans l'alcool et l'eau, comme les autres esters des tripeptides N-benzylcarboxylés.

Saponification de ces esters.

Cette saponification a été effectuée de la même façon que pour les esters des dipeptides N-benzylcarboxylés. On abandonne la solution alcoolique à la température du laboratoire pendant environ 6 heures.

On peut remarquer ici, que du fait de la sensibilité de ces composés à l'action de la chaleur on doit les faire recristalliser à froid. L'expérience a montré aussi qu'il est préférable, surtout dans le cas de la saponification des esters des tripeptides N-benzylcarboxylés, de laisser cristalliser l'ester qui n'a pas réagi et qui précipite après l'addition de l eau, plutôt que de l'extraire à l'éther. Après filtration on obtient ainsi une solution claire qu'on acidifie par l'acide chlorhydrique normal. Au bout de quelque temps le précipité huileux obtenu cristallise. Tous ces produits cristallisent sous forme de fines aiguilles si la cristallisation est menée lentement. Pour cela on dissout le peptide N-benzylcarboxylé dans l'alcool à froid, on ajoute de l'eau jusqu'à léger trouble, puis on rajoute quelques gouttes d'alcool pour obtenir à nouveau une solution claire qu'on abandonne pendant la nuit. Le produit n'est pur qu'après une deuxième ou troisième cristallisation.

On a pu obtenir les composés suivants (ou R = $COOCH_2C_6H_5$).

1) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*valyl*-dl-*valine* $C_{23}H_{35}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH\ CH(NHR)CONH.CH(iso\text{-}C_3H_7)CONH.CH(iso\text{-}C_3H_7)COOH$

F. 170°-171° C aiguilles (alc. dil.). Rdt : 60 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 9,35. — Tr. : N, 9,06.

2) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*valyl-glycine* $C_{20}H_{29}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(iso\text{-}C_3H_7)CONH.CH_2.COOH$

F. 228°-230° C aiguilles (alc. dil.). Rdt : 66 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 10,31. — Tr. : N, 10,22.

3) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*leucyl-glycine* $C_{21}H_{31}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(iso\text{-}C_4H_9)CONH.CH_2COOH$

F. 170°-172° C aiguilles (alc. dil.). Rdt : 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 59,71 ; H, 7,36 ; N, 9,98. — Tr. : C, 59,50 ; H, 7,57 ; N, 10,00.

4) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*norleucyl-glycine* $C_{21}H_{31}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(C_4H_9)CONH.CH_2.COOH$

F. 189°-191° C aiguilles (alc. dil.). Rdt : 63-66 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 9,98. — Tr. : N, 9,74.

5) *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl*-dl-*phénylalanyl*-dl-*leucine* $C_{28}H_{37}O_6N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NHR)CONH.CH(CH_2C_6H_5)CONH.CH(iso\text{-}C_4H_9)COOH$

F. 212°-213° C aiguilles (alc. dil.). Rdt : 75-80 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 8,21. — Tr. N, 8,11.

L'expérience a montré que cette saponification devait être faite sur des esters absolument purs car en présence d'une trace de tri-*n*-butylamine il y a coupure de la liaison peptidique et on obtient un mélange des peptides. Dans le cas où la glycine est en bout de chaîne la rupture de la molécule est très nette et on a pu isoler et identifier d'une façon certaine le dipeptide N-benzylcarboxylé.

Comme pour la préparation des dipeptides N-benzylcarboxylés on a essayé, pour obtenir les tripeptides N-benzylcarboxylés de condenser des dipeptides N-benzylcarboxylés avec le sel de sodium d'un aminoacide, mais on n'a pratiquement pas pu séparer, malgré de nombreuses cristallisations, le produit cherché de la matière première, les deux cristallisant de la même façon.

Nous avons donc dû, finalement, abandonner ce procédé.

Cependant, il est intéressant de noter qu'on a pu obtenir un tripeptide N-benzylcarboxylé à partir de N-benzylcarboxyl-*dl*-valine et du sel de sodium d'un dipeptide. De cette façon on a pu préparer le *N-benzylcarboxyl*-dl-*valyl-glycyl-glycine* $C_{17}H_{23}O_6N_3$.

$$(CH_3)_2CH.\underset{\displaystyle NH\ COOCH_2.C_6H_5}{\underset{|}{CH}}.CONH.CH_2.CONH.CH_2.COOH$$

A l'anhydride mixte de la N-benzylcarboxyl-*dl*-valine préparé dans le dioxane comme on l'a dit plus haut, on ajoute une quantité équimoléculaire du sel de sodium du dipeptide de la glycine. Après la fin du dégagement de CO_2 on neutralise la solution exactement avec la quantité théorique d'acide chlorhydrique normal, puis on dilue avec 2 ou 3 volumes d'eau ; l'huile qui se forme cristallise au bout de quelques minutes. On essore les cristaux et on les lave à l'eau. On recristallise dans l'alcool dilué, à froid. Le rendement est d'environ 60 p. 100. Il fond à 178°-179° C.

Anal. : Calc. pour $C_{17}H_{26}O_6N_3$ p. 100 : N, 11,50. — Tr. : 11,49.

Le dipeptide de la glycine a été préparé selon la méthode de Fischer [1] en traitant la dicétopipérazine par un léger excès de soude normale.

Au cours de ce travail on a observé qu'il n'était pas nécessaire d'isoler le dipeptide de la glycine ; la solution dans laquelle il a été préparé est introduite directement, après l'avoir abandonné 20 min,

dans la solution de dioxane contenant l'anhydride mixte, la dicétopipérazine de départ étant en excès de 20 p. 100 par rapport à l'anhydride mixte. Le rendement est à peu près le même.

Le dipeptide de la glycine, préparé comme il est dit plus haut, a été condensé avec le dipeptide N-benzylcarboxylé de la *dl*-valine, en vue d'obtenir un tétrapeptide N-benzylcarboxylé. Malgré plusieurs essais dans des conditions variées on n'a jamais réussi à isoler le produit cherché. Les mêmes résultats négatifs ont été obtenus à partir du dipeptide de la *dl*-valine. Il semble pourtant que la réaction ait lieu, car il y a un léger dégagement de CO_2 quand on ajoute le sel de sodium du dipeptide à la solution de l'anhydride mixte ; mais ici, comme dans le cas cité plus haut de la condensation d'un dipeptide N-benzylcarboxylé, avec le sel de sodium d'un amino-acide, la difficulté provient de la séparation de la matière première et du produit cherché.

Cette méthode de préparation semble donc limitée aussi, comme d'autres méthodes connues, par le fait qu'on ne peut pas allonger la chaîne peptidique de plus d'une molécule à la fois, sans beaucoup de difficulté et qu'il est nécessaire de passer par l'ester. Cependant Boissonnas a pu isoler avec 65 p. 100 de rendement un tétrapeptide N-phtaloylé ; mais ces produits ne cristallisent pas de la même manière que les dérivés N-benzylcarboxylés.

CHAPITRE V

Préparation des peptides libres.

Pour obtenir les peptides libres à partir des peptides N-benzylcarboxylés déjà mentionnés on s'est servi de la méthode de réduction catalytique de Bergmann et Zervas ([22]). Le catalyseur a été préparé selon la méthode donnée dans *Synthèses organiques* ([37]), mais au lieu de partir du métal on a employé le chlorure de palladium.

Les conditions générales pour la réduction sont données ici en détail. La réaction s'effectue à la pression normale dans l'appareil décrit pour la réduction de Rosemund.

A 300 cm^3 d'alcool méthylique on ajoute 2 g de peptide N-benzylcarboxylé et 0,5 g de catalyseur. Le mélange est chauffé jusqu'à l'ébullition et on fait passer un lent courant d'hydrogène pendant environ 2 heures. Il y a immédiatement et jusqu'à la fin de la réaction

([37]) D. Starr et R. M. Hixon, *Synthèses organiques*, coll. vol. 2, 498.

un faible dégagement de CO_2 qu'on décèle en faisant passer les gaz qui se dégagent en haut du réfrigérant dans une solution de baryte. A la fin de la réaction on filtre immédiatement à chaud et on lave le catalyseur plusieurs fois avec de petites quantités d'eau qu'on ajoute à la solution alcoolique. On peut précipiter immédiatement le peptide en ajoutant une grande quantité d'éther, mais il est préférable de chasser une partie de l'alcool sous pression réduite avant d'ajouter l'éther.

Le peptide qui précipite est en poudre blanche. Pour la recristallisation on le dissout, en général à froid, mais pour certains à chaud, dans un petite quantité d'eau. Ceux qui sont peu solubles dans l'eau cristallisent par refroidissement. Pour les autres on ajoute de l'alcool jusqu'à trouble ; la précipitation complète nécessite quelquefois plusieurs jours, elle est plus rapide si on ajoute à la solution hydroalcoolique une petite quantité d'éther. Les indications particulières seront données au cours de la description de chacun d'eux.

Dipeptides obtenus.

1) dl-*valyl*-dl-*valine* $C_{10}H_{20}O_3N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH.CH(COOH)CH(CH_3)_2$$

F. 258°-260° C aiguilles fines (eau et alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 55,55 ; H, 9,26 ; N, 12,96. — Tr. : C, 55,18 ; H, 9,54 ; N, 12,83.

2) dl-*valyl-glycine* $C_7H_{14}O_3N_2$ ([38]) :

$$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH.CH_2.COOH$$

F. 248°-250° C (lit. 251°) aiguilles (eau et alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 48,25 ; H, 8,05 ; N, 16,10. — Tr. : C, 48,38 ; H, 8,21 ; N, 15,84.

3) dl-*valyl*-dl-*alanine* $C_8H_{16}O_3N_2$ ([39]) :

$$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH.CH(CH_3)COOH$$

F. 241°-242° C aiguilles (eau et alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 51,06 ; H, 8,51 ; N, 14,90. — Tr. : C, 51,32 ; H, 8,84 ; N, 14,78.

([38]) Ce peptide a été déjà préparé mais par une autre méthode, E. Fischer et J. Schenkel, *Ann. der Chem.*, 1907, 354, 14.

([39]) Ce peptide a été aussi préparé par les mêmes auteurs au cours du travail déjà cité.

4) dl-*valyl*-dl-*norleucine* $C_{11}H_{22}O_3N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH.CH(C_4H_9)COOH$$

F. 237°-238° C aiguilles (eau).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 57,39 ; H, 9,56 : N, 12,17. — Tr. : C, 57,48 ; H, 9,76 ; N, 12,13.

5) dl-*valyl*-dl-*leucine* $C_{11}H_{22}O_3N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH.CH(iso\text{-}C_4H_9)COOH$$

F. 247°-248° aiguilles (eau et alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 57,39 ; H, 9,56 ; N, 12,17. — Tr. : C, 57,69 ; H, 9,33 ; N, 12,49.

6) dl-*valyl*-dl-*phénylalanine* $C_{14}H_{20}O_3N_2$:

$$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH.CH(CH_2C_6H_5)COOH$$

F. 243°-245° C aiguilles (eau) (eau, alc., éther).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 63,63 ; H, 7,57, N, 10,60. — Tr. : C. 63,58 ; H, 7,54 ; N, 10,50.

La *dl*-valyl-*dl*-phénylalanine est difficilement soluble dans l'eau à froid et peut être recristallisée dans l'eau chaude. La *dl*-valyl-*dl*-norleucine est également assez peu soluble dans l'eau froide. Les autres dipeptides sont au contraire très solubles et la *dl*-valyl-*dl*-valine cristallise avec 1 molécule d'eau ; on élimine cette molécule d'eau par séchage dans un pistolet à vide qu'on chauffe à 100°. Ces produits sont insolubles dans l'alcool absolu, le benzène, l'éther, etc... Ils fondent tous avec une légère décomposition. On ne peut prendre le point de fusion que par projection.

Tripeptides obtenus.

Ces produits ont été obtenus de la même façon que les dipeptides. La *dl*-valyl-*dl*-leucyl-glycine et la *dl*-valyl-*dl*-norleucyl-glycine cristallisent avec un molécule d'eau. Ils ont été séchés avant analyse dans un dessiccateur à acide sulfurique. Pour les autres on n'a pas déterminé s'ils contenaient de l'eau de cristallisation, on les a directement séchés dans le pistolet à vide sur P_2O_5 à 100°.

Ils sont tous très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, benzène, éther, etc...

Comme pour les dipeptides on a pris les points de fusion par projection, car ils fondent tous avec décomposition.

1) dl-*valyl*-dl-*valyl*-dl-*valine* $C_{15}H_{29}O_4N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH\ CH(iso\text{-}C_3H_7)CONH.CH(iso\text{-}C_3H_7)COOH$

F. 258°-260° (déc.).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 57,14 ; H, 9,20 ; N, 13,33. — Tr. : C, 57,50 ; H, 9,50 ; N, 13,21.

2) dl-*valyl-glycyl-glycine* $C_9H_{17}O_4N_3$:

$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH.CH_2.CONH.CH_2.COOH$

F. 268°-270° C aiguilles fines (eau et alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 46,88 ; H, 7,36 ; N, 18,18. — Tr. : C, 46,76 ; H, 7,18 ; N, 17,75.

3) dl-*valyl*-dl-*leucyl-glycine* $C_{13}H_{25}O_4N_3.H_2O$:

$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH.CH(iso\text{-}C_4H_9)CONH.CH_2.COOH$

F. 260°-262° C aiguilles (eau et alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 51,32 ; H, 8,85 ; N, 13,77. — Tr. : C, 51,49 ; H, 8,72 ; N, 14,07.

4) dl-*valyl*-dl-*norleucyl-glycine* $C_{13}H_{25}O_4N_3.H_2O$:

$(CH_3)_2CH.CH(NH_2)CONH.CH(C_4H_9)CONH.CH_2.COOH$

F. 238°-240° C aiguilles (eau et alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 51,32 ; H, 8,85 ; N, 13,77. — Tr. : C, 51,40 ; H, 8,55 ; N, 13,80.

On peut également employer le noir de palladium préparé selon la méthode de R. Willstatter ([40]), mais les résultats sont les mêmes quand on utilise le catalyseur préparé comme on a dit plus haut.

La réduction peut se faire au sein de l'alcool éthylique, mais dans certains solvants tels que le xylène, on n'obtient pas les peptides cherchés, mais les dicétopipérazines. En opérant de la façon suivante on a obtenu les dicétopipérazines de quelques dipeptides, avec un rendement presque quantitatif.

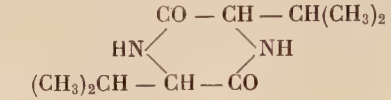
Dans une solution de 3 g du dipeptide N-benzylcarboxylé dans 50 cm³ de xylène, contenant 0,5 g de catalyseur et chauffé à l'ébullition, on fait passer lentement un courant d'hydrogène pendant 3 1/2 à 4 heures. On laisse refroidir, on filtre, on lave le solide avec une petite quantité de xylène. Le produit qui est mélangé avec le catalyseur est dissous dans environ 200 cm² d'alcool chaud et filtré. La solution alcoolique est concentrée sous vide jusqu'à début de cris-

([40]) R. Willstatter et Waldschmidt-Leitz, *Ber. Chem. Gesells.*, 1921, 54, 129.

tallisation. Après recristallisation dans l'alcool on obtient un produit très pur sous forme de petites aiguilles. Les amino-acides racémiques ont été toujours employés.

Dicétopipérazines obtenues.

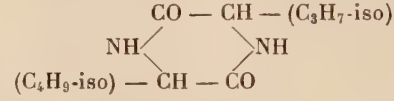
1) *Cyclo - valyl - valine (3,6 - dicéto - 2,5 - di - isopropylpipérazine)* $C_{10}H_{18}O_2N_2$([41]) :



F. 251°-252° C aiguilles (alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 60,60 ; H, 9,09 ; N, 14,14. — Tr. : C, 60,26 ; H, 9,43 ; N, 13,85.

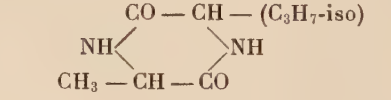
2) *Cyclo-valyl-leucine (3,6 dicéto-2-isopropyl-5-isobutylpipérazine)* $C_{11}H_{20}O_2N_2$ ([42]) :



F. 266°-268° C aiguilles (alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 62,26 ; H, 9,43 ; N, 13,21. — Tr. : C, 62,20 ; H, 9,70 ; N, 13,52.

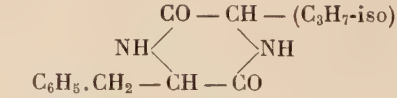
3) *Cyclo-valyl-alanine (3,6 - dicéto - 2 - méthyl - 5 - isopropylpipérazine)* $C_8H_{14}O_2N_2$ ([43]) :



F. 232°-234° C aiguilles (alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 56,47 ; H, 8,23 ; N, 16,47. — Tr. : C, 56,25 ; H, 8,65 ; N, 16,30.

4) *Cyclo-valyl-phénylalanine (3,6-dicéto-2-benzyl-5-isopropylpipérazine)* $C_{14}H_{18}O_2N_2$:

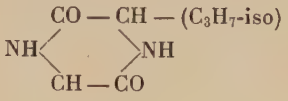


F. 242°-243° C aiguilles (alcool).

([41]) Cité par Slimmer, *Ber. Chem. Gesells.*, 1902, 35, 402.
([42]) Cité par Kruase, *Monatshefte für Chemie*, 1908, 29, 1123, 1127.
([43]) Cité par E. Fischer, *Ann. der Chem.*, 1907, 354, 20.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,29 ; H, 7,31 ; N, 11,42. — Tr. : C, 67,93 ; H, 7,21 ; N, 11,45.

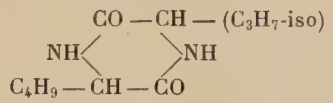
5) *Cyclo-valyl-glycine (3,6-dicéto-2-isopropylpipérazine)* $C_7H_{11}O_2N_2$ ([44]) :



F. 250°-251° C aiguilles (alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 54,19 ; H, 7,09 ; N, 18,07. — Tr. : C, 54,31 ; H, 7,30 ; N, 18,30.

6) *Cyclo-valyl-norleucine (3,6-dicéto-2-isopropyl-5-butylpipérazine)* $C_{11}H_{20}O_2N_2$:



F. 275°-278° C aiguilles (alcool).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 62,26 ; H, 9,43 ; N, 13,21. — Tr. : C, 62,77 ; H, 9,52 ; N, 13,32.

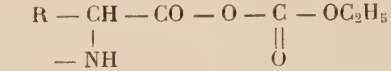
Ces dicétopipérazines sont facilement purifiées puisqu'elles sont peu solubles dans l'eau et cristallisent dans l'alcool à chaud. Elles ont été obtenues accessoirement et ont été citées dans une note (*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, 1952, 235, 180) comme étant les dipeptides correspondants. Cette méthode ne présente pas d'intérêt pour les préparer car ils ont déjà été étudiés et obtenus d'une façon plus rapide et plus directe. Cependant Winitz et Fraton ([45]) ont récemment étudié une réaction semblable pour préparer les peptides cycliques à partir des tripeptides N-benzylcarboxylés. Ces composés peuvent être importants du fait qu'on les a trouvés à l'état naturel.

En opérant de la même façon, décrite plus haut, on n'a pas réussi à obtenir les tripeptides cycliques à partir des tripeptides N-benzylcarboxylés. La difficulté semble due au fait que certains des tripeptides N-benzylcarboxylés sont beaucoup moins solubles dans le xylène bouillant que les dipeptides correspondants et même quand ils sont solubles le produit qui se forme au cours de la réduction précipite, cristallise sur le catalyseur et arrête la réaction. On n'a pas pu purifier les produits obtenus.

([44]) Fischer et Schenkel, *Ann. der Chem.*, 1907, 354, 15.
([45]) M. Winitz et J. S. Fraton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 3041.

Conclusions.

Les composés obtenus au cours de ce travail ont été préparés selon la méthode de Boissonnas qui consiste en une condensation d'un anhydride mixte de la forme :



avec l'éther-sel d'un amino-acide ou le sel de sodium d'un amino-acide ou le sel de sodium d'un peptide. Cette condensation donne les produits de la forme :

où R peut être soit H, soit un radical alcoyl, soit un groupe contenant déjà la liaison peptidique, où R′ est un radical alcoyl et R″, H ou C_2H_5.

Les anhydrides mixtes de la forme (I) ont été préparés par condensation, d'un amino-acide benzylcarboxylé ou d'un peptide N-benzylcarboxylé avec le chloroformiate d'éthyle, en milieu anhydre et en présence d'une base tertiaire.

On a étudié et fixé les conditions de la saponification de la fonction ester dans les produits de la forme (II) et le groupe benzylcarboxyle a été éliminé de ces peptides par réduction catalytique selon le procédé de Bergmann.

L'une des principales difficultés rencontrées dans ce travail a été la purification des produits obtenus, en particulier des dérivés N-benzylcarboxylés de la *dl*-valine qui, à l'état brut, se présentent toujours sous forme d'huile qui cristallise quelquefois très difficilement. Cependant cette difficulté n'est pas imputable à la méthode de préparation employée, car il est bien connu qu'on la rencontre toujours plus ou moins dans toutes les méthodes d'obtention de ces produits.

Il me semble que la méthode de Boissonnas est le procédé le plus élégant pour préparer ces peptides car c'est le plus direct; d'autre part, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'alcali au cours de la condensation, ce qui est très important quand on veut obtenir des peptides optiquement actifs; enfin les rendements sont en général assez élevés.

L'expérience a montré que cette condensation se fait mieux en utilisant l'ester plutôt que le sel de sodium d'un amino-acide parce que les esters des peptides N-benzylcarboxylés formés sont beaucoup plus

facilement séparés de la matière première et la saponification s'effectue avec de bons rendements. En particulier dans le cas de la préparation des tripeptides N-benzylcarboxylés, il est impossible de purifier les produits obtenus par condensation du sel de sodium d'un amino-acide avec l'anhydride mixte d'un dipeptide N-benzylcarboxylé car le produit final et la matière première ont très sensiblement les mêmes conditions de cristallisation; on a fait la même constatation en essayant de préparer un tétrapeptide à partir d'un dipeptide N-benzylcarboxylé et du sel de sodium d'un dipeptide. Mais on a pu, malgré tout, obtenir un tripeptide N-benzylcarboxylé à partir d'un amino-acide N-benzyl-carboxylé et du sel de sodium d'un dipeptide.

Enfin on a remarqué que quelques-uns des peptides libres obtenus cristallisent en retenant de l'eau dans leur molécule. On peut les sécher dans un pistolet à vide contenant du P_2O_5 et chauffé à 100°.

Certains de ces produits sont susceptibles de présenter un intérêt physiologique — on ne les a pas étudiés de ce point de vue — mais on pense poursuivre ce travail et l'orienter dans ce but.

Liste des produits obtenus au cours de ce travail, qui à ma connaissance n'étaient pas cités dans la littérature jusqu'à ce jour ([46]) :

I. — N-dérivés de la *dl*-valine.

1. N-éthylcarboxyl-*dl*-valine.
2. N-succinyl-*dl*-valine.
3. N-phtaloyl-*dl*-valine.

II. — Esters des dipeptides N-benzylcarboxylés.

1. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valinate d'éthyle.
2. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-norleucinate d'éthyle.
3. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-glycinate d'éthyle.
4. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-leucinate d'éthyle.
5. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-asparate de diéthyle.
6. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-glutamate de diéthyle.

III. — Esters des tripeptides N-benzylcarboxylés.

1. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valyl-*dl*-valinate d'éthyle.
2. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-phénylalanyl-glycinate d'éthyle.
3. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-phénylalanyl-*dl*-leucinate d'éthyle.
4. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-norleucyl-glycinate d'éthyle.
5. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-leucyl-glycinate d'éthyle.
6. N-benzylcarboxy*l*-*dl*-valyl-*dl*-valyl-glycinate d'éthyle.

([46]) J. W. Davis, *Comptes rendus*, 1952, 234. 1183; 1952, 235, 180.

IV. — Dipeptides N-benzylcarboxylés.

1. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valine.
2. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-glycine.
3. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-norleucine.
4. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-leucine.
5. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-phénylalanine.
6. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-alanine.
7. Acide N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-aspartique.

V. — Tripeptides N-benzylcarboxylés.

1. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valyl-*dl*-valine.
2. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-valyl-glycine.
3. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-leucyl-glycine.
4. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-norleucyl-glycine.
5. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-*dl*-phénylalanyl-*dl*-leucine.
6. N-benzylcarboxyl-*dl*-valyl-glycyl-glycine.

VI. — Dipeptides libres.

1. *dl*-valyl-*dl*-valine.
2. *dl*-valyl-*dl*-norleucine.
3. *dl*-valyl-*dl*-leucine.
4. *dl*-valyl-*dl*-phénylalanine.

VII. — Tripeptides libres.

1. *dl*-valyl-*dl*-valyl-*dl*-valine.
2. *dl*-valyl-glycyl-glycine.
3. *dl*-valyl-*dl*-leucyl-glycine.
4. *dl*-valyl-*dl*-norleucyl-glycine.

VIII. — Dicétopipérazines.

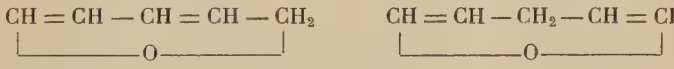
1. Cyclo-valyl-phénylalanine (2,5-dicéto-3-isopropyl-6-benzylpipérazine).
2. Cyclo-valyl-norleucine-(2,5-dicéto-3-isopropyl-6-butylpipérazine).

(Laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne, Paris)

RECHERCHES SUR LE CHROMANNE ET L'ISOCHROMANNE SYNTHÈSE DES CHROMÈNES

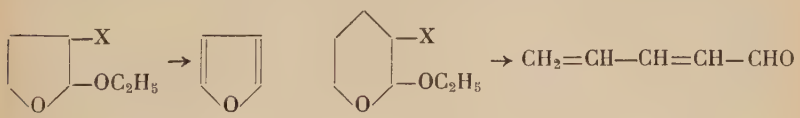
Par Pierre MAITTE
Agrégé de l'Université.

Le pyranne peut exister sous deux formes isomères (I) et (II), qui n'ont pas encore été isolées.



(I) (II)

Tandis que le traitement de l'acétal β-halogéné (III) par la potasse sèche ou glycolique conduit au furanne (1), dans les mêmes conditions l'acétal (IV) fournit, non pas le pyranne attendu, mais un composé de rupture de l'hétérocycle, le pentadiène-2-4 al-1 (V) (2).



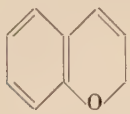
(III) (IV) (V)

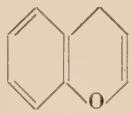
La stabilisation de l'hétérocycle ne paraît assurée que par certaines substitutions en position α, notamment par des groupements phényle. Ainsi, parmi les δ-dicétones, celles qui ont une forte tendance à l'énolisation se cyclisent seules en pyrannes substitués : cas du diphénacyldiphénylméthane et des acides dicétopiméliques (3) ; les autres conduisent à des cyclohéxène-2 ones-1. Cette stabilité du cycle pyrannique, résultant de l'introduction de radicaux phényle en -2 et -6

(1) Quennehen et Normant, *Comptes Rendus*, 1949, **228**, 1301.
(2) H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 5e série, **18**, C 115.
(3) Blaise et Gault. *Bull. Soc. Chim.*, 1906, **35**, 1261.

renforcée éventuellement par des substitutions phénylées en -4, semble être due à la résonance.

Sous l'action des oxydants doux, en milieu acide, les pyrannes donnent naissance à des sels de pyrilium, colorés et stables, auxquels on attribue une structure benzénoïde. Ces sels existent même souvent sans que l'on connaisse les pyrannes libres correspondants. Pour que la structure pyrannique ait une existence propre, il faut donc apporter à la molécule des éléments de stabilisation : résonance ou ionisation. Ces conditions semblent réalisées, *a priori*, quand l'hétérocycle est accolé au noyau benzénique, c'est-à-dire dans les benzopyrannes ou *chromènes*.


(VI)


(VII)

(VIII)

Ceux-ci peuvent présenter les constitutions (VI) : Δ_3-chromène ou Δ_3-benzopyranne, et (VII), Δ_2-chromène ou Δ_2-benzopyranne. Il est à remarquer cependant que ces types fondamentaux n'ont pas encore été décrits, tandis que l'on connaît de nombreux représentants à substituants variés.

Le but de nos recherches était de combler ces lacunes. Nous y sommes parvenu en ce qui concerne le Δ_3-chromène, qui a été isolé à l'état pur.

Le Δ_2-chromène a été également synthétisé, mais le mode de préparation utilisé n'a pas permis de l'obtenir parfaitement exempt de méthyl-2 benzofuranne.

Dans la structure de l'isochromène (VIII), les conditions de stabilité mentionnées plus haut ne sont plus satisfaites, et effectivement ce corps semble être plus labile que les chromènes : les seuls composés isolables ont été les produits de rupture de l'hétérocycle.

Notre exposé comprendra trois parties :

Première partie. — Recherches sur le Δ_3-chromène.
Deuxième partie. — Essais de préparation du Δ_2-chromène.
Troisième partie. — Recherches dans la série de l'isochromanne.

Nomenclature. — Dans (VI) et (VII), l'hétéroatome est marqué 1, et dans (VIII), il est marqué 2, le numérotage commençant par le carbone juxtanucléaire ([4]) ([5]).

([4]) *Dictionnaire de Beilsten*, **17**, 52-53.
([5]) R. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, **2**. J. Wiley éd.

PREMIÈRE PARTIE

RECHERCHES SUR LE Δ_3-CHROMÈNE

Si les simples chromènes n'ont pas encore été décrits jusqu'ici, on connaît par contre, surtout dans la série Δ_3, un grand nombre de représentants à substitutions variées, tant sur l'hétérocycle que sur le noyau benzénique (5).

On peut rattacher aux chromènes les coumarines et les chromones, qui en ont d'ailleurs permis certaines synthèses par condensation magnésienne (voir page 29). Cette méthode ne permet pas l'obtention du Δ_3-chromène lui-même.

Comme le méthyl-2 ou le diéthyl-2-2 Δ_3-chromène ont été isolés ([6]) ([7]), sans que l'on puisse invoquer le rôle stabilisant des substituants, c'est que l'accolement des noyaux pyrannique et benzénique constitue une condition suffisante d'existence de l'hétérocycle.

Si l'étude très avancée des phényl-2 chromènes et de leurs « sels » (sels de flavylium) est surtout justifiée par l'intérêt biologique de ces corps, il est toutefois indéniable que les sels de benzopyrilium, comme les sels de pyrilium, sont plus stables que les composés pyranniques correspondants, et les flavènes moins fragiles que les chromènes alcoylés, d'où leur abondance dans la nature.

Les sels de benzopyrilium se préparent par oxydation des chromènes en milieu acide, ou par traitement des chroménols par les acides seuls. En fait, les réactions de condensation classiques, effectuées en présence d'acide, conduisent directement aux sels et n'exigent pas l'isolement préalable des chromènes et chroménols. Par contre, la réduction des sels en chromènes est rarement possible, et bien que

---

([6]) Smith et Ruoff. *Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 145.
([7]) W. Baker et J. Walker, *Journ. Chem. Soc. London*, **1935**, 645.

le chlorure de benzopyrilium ait été obtenu ([8]) par condensation chlorhydrique de l'éthanal et de l'*o*-hydroxybenzaldéhyde (rendement 4 p. 100), nous avons dû envisager des méthodes nouvelles d'accès au Δ_3-chromène. Les deux voies suivantes ont été tentées :

a) Création de l'hétérocycle à partir de l'*o*-propénylphénol. Ces essais, qui feront l'objet du chapitre premier, n'ont pas conduit au résultat attendu.

b) Création de la liaison double dans le chromanne. Cette méthode s'est révélée avantageuse et assez générale.

Le chapitre II sera consacré à la préparation du chromanne, de divers chromannes substitués, et à leur étude.

Dans le chapitre III, nous décrirons le mode de passage des chromannes aux chromènes.

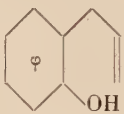
CHAPITRE PREMIER

ESSAIS DE CRÉATION DE L'HÉTÉROCYCLE

Partie théorique.

L'*o*-propénylphénol (I) semblait particulièrement indiqué, *a priori*, pour la cyclisation.

(I)



(II)

On pouvait, à cet effet, bromer le CH_3 en α de la liaison double, au moyen de N-bromosuccinimide, la fonction phénol étant bloquée par acétylation. La cyclisation devait ensuite être provoquée par un agent basique.

La préparation de l'*o*-propénylphénol est classique : réarrangement thermique du phénate d'allyle en allylphénol (II) ([9]), et transposition (II) → (I). Cette transposition allylique-propénylique s'effectue en milieu basique : potasse alcoolique ([10]) ([11]) ou éthylate de sodium ([12]).

([8]) Le Fèvre, *Journ. Chem. Soc. London*, 1934, 450.
([9]) Claisen, *Ann. der Chem.*, 1919, **418**, 79.
([10]) Claisen, *Ann. der Chem.*, 1919, **419**, 86.
([11]) Ciamician et Silber, *Ber. chem. Gesells.*, 1890, **23**, 1160.
([12]) Angeli, *Atti del Acc. Lincei*, **1893**, 1 Sem., 319.

Mais les concentrations indiquées [11] : 250 g de HOK dans 500 cm³ d'alcool pour transformer 100 g de safrole en isosafrole, nous ont incité à reprendre l'étude de cette isomérisation par la potasse alcoolique.

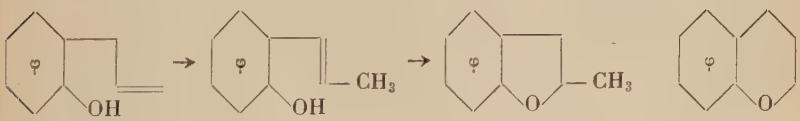
Les résultats de cette étude, consignés dans les tableaux de la partie expérimentale, montrent que :

1° la réaction est lente, mais qu'il n'y a pas intérêt à prolonger le temps de chauffage au delà de 24 à 30 heures ;

2° la concentration en potasse a une influence très nette : la fraction transposée est très faible si le poids de HOK mis en œuvre est inférieur à 60-70 p. 100 du poids du phénol. En pratique, un reflux de 24 heures du phénol avec la potasse alcoolique à 40 p. 100, contenant une quantité de HOK égale ou légèrement supérieure au poids du phénol, donne satisfaction. Une concentration plus grande favorise les résinifications.

Le réarrangement de l'allylphénol peut aussi se faire par voie catalytique. R. J. Lewina [13] a pu transposer, presque complètement, l'eugénol en isoeugénol par passage sur charbon platiné à 300°. Cette migration de la double liaison est assez générale, et le même auteur a obtenu du dipropényle à partir de diallyle, et du propylbenzène à partir de l'allylbenzène. L'alumine est également un bon catalyseur.

Nos essais, effectués sur l'*o*-allylphénol chauffé sur alumine à 300°, nous ont donné un résultat sensiblement différent : la transposition se fait, mais si l'on trouve le propénylphénol (I), le produit prépondérant est le résultat de la cyclisation de ce dernier, le méthyl-2 coumaranne (II). Cette méthode en constitue une bonne préparation. Le premier stade de la réaction serait la transposition propénylique, suivie de cyclisation d'après le schéma :



(I) (II) (III)

On n'a pu trouver trace de chromanne (III) isomère du méthyl-2 coumaranne : la transposition doit donc précéder la cyclisation, et celle-ci conduire plus facilement au méthylcoumaranne qu'au chromanne.

Dans ces conditions, le propénylphénol nécessaire à nos recherches a été préparé par transposition de l'allylphénol sous l'influence de la

---

[13] R. J. Lewina, *Centr.*, **1936**, I, 4289 ; **1937**, I, 586 ; II, 3596.

potasse alcoolique. Les divers essais de bromuration au bromosuccinimide ont été faits après blocage de la fonction phénol par acétylation ou méthylation.

Bromurations au N-bromosuccinimide. — Le N-bromosuccinimide est le transporteur de brome de choix, lorsque l'on veut fixer l'halogène en position α d'une double liaison. Les bromurations ont été effectuées suivant la technique de Ziegler ([14]), en utilisant la quantité théorique du réactif, dans CCl_4 sec bouillant, et en présence de peroxyde de benzoyle ([15]). On obtient ainsi un bromure qui, après départ du solvant, cristallise au moins partiellement du sirop restant. La liqueur-mère, au bout de deux jours, est transformée en une masse cornée. Les cristaux eux-mêmes se conservent mal, et perdent du brome. Traités par la potasse alcoolique, ces cristaux aussi bien que la liqueur-mère ou le produit brut de bromuration, donnent bien, avec échauffement, un précipité de BrK, mais on ne peut isoler aucun produit défini, et l'on obtient uniquement une masse résineuse.

En conséquence, cette voie de synthèse a dû être abandonnée. Cependant, l'enlèvement de BrH se fait : il doit donner naissance à des produits polymérisables en milieu alcalin : soit le Δ_3-chromène lui-même, soit l'*o*-allénylphénol.

Bien que le chromène n'ait pu être atteint par la méthode précédente, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement du produit de bromuration vis-à-vis de divers réactifs.

Que l'on parte d'*o*-allyl ou d'*o*-propénylphénol, la bromuration doit conduire au même mélange de bromures, vraisemblablement, et en tous cas, par double décomposition ultérieure avec des réactifs tels que magnésiens, amines, alcoolates alcalins, on doit obtenir un produit unique, d'après nos connaissances sur le comportement des métamères ([16]). Ce que l'expérience a confirmé. Nous pensons, de plus, pouvoir préciser la structure des dérivés obtenus.

La réaction du bromosuccinimide sur les acétoxyallyl- et propénylphénols conduit, dans des conditions sensiblement identiques, à un sirop qui abandonne une quantité comparable de cristaux. Le traitement, soit de ces cristaux, soit du produit brut, par la diéthylamine, fournit la même amine : même point d'ébullition, picrates fondant à la même température, ainsi que leur mélange.

La synionie parfaite pour des doubles décompositions purement ioniques serait ainsi suffisamment démontrée. Il reste à préciser si le substituant se fixe en α du noyau benzénique ou sur le carbone terminal. Pour cette étude, nous avons bloqué la fonction phénol par

---

([14]) Ziegler, *Ann. der Chem.*, 1942, **551**, 80 ; 1943, **556**, 1.
([15]) Schmid et Karrer, *Helv. Chim. Acta* [5], 1946, **29**, 1144.
([16]) Prévost, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 5e sér., **18**, C 1.

méthylation, ce qui permettait d'envisager, en outre, une action plus simple des magnésiens. Les produits de bromuration des *o*-estragole et *o*-anéthole ne cristallisent plus, et on les a toujours opposés aux réactifs après simple départ du solvant. Nous avons retrouvé l'identité des amines obtenues par action de la diéthylamine sur les bromures de l'une ou l'autre origine. Mais le dérivé éthoxylé a surtout retenu notre attention, pour la détermination de la structure.

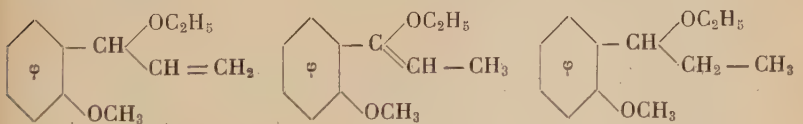
La réaction de l'éthylate de sodium sur le bromure est très nette, et le produit obtenu se prête à une bonne purification par distillation. Les considérations suivantes nous ont amené à attribuer à ce produit la structure du méthoxy-1 (éthoxy-1'-allyl)-2 benzène (A) :

1° La réfraction moléculaire expérimentale, 56,93, ne présente pas d'exaltation par rapport à la valeur calculée, 56,84, alors que, pour une structure propénylique, la conjugaison des doubles liaisons devrait apporter une exaltation de plus d'une unité.

2° Le spectre Raman du produit éthoxylé, rapporté plus loin avec ceux des *o*-anéthole et *o*-estragole, présente avec ces derniers des caractères évidemment communs, telles les raies 1031, 1160, 1300 et 1600 cm^{-1} du cycle benzénique, mais révèle dans la région des fréquences éthyléniques des différences assez notables.

Ainsi l'*o*-anéthole donne une bande large, intense, de 1642 à 1670 cm^{-1}, due vraisemblablement à un mélange d'isomères cis et trans ; Mlle Grédy ([17]) indique 1642 pour le phénylpropène cis, et 1665 cm^{-1} pour le trans. L'*o*-estragole présente une raie unique à 1640 cm^{-1}, comme l'allylbenzène étudié par Bourguel et Piaux ([18]). Quant à notre composé d'éthoxylation, sa raie de liaison éthylénique se place à 1655 cm^{-1}, à côté d'une raie très faible à 1625. La raie 1655 est assez fine, et intense, comme celle de l'*o*-estragole, et le relèvement de fréquence est peut-être attribuable à la ramification qu'apporte le groupement OC_2H_5 sur le carbone en α du noyau benzénique. En fait, les enregistrements microphotométriques montrent qu'il est difficile de tirer une conclusion absolument nette.

3° Une preuve chimique de constitution peut être apportée de la façon suivante :



(A) (B) (C)

Un dérivé éthoxylé propénylique (B) doit rester inchangé en présence de potasse alcoolique, tandis que son isomère allylique (A) doit

([17]) B. Grédy, *Bull. Soc. Chim.*, **1935**, 1029.
([18]) Bourguel et Piaux, *Bull. Soc. Chim.*, **1935**, 1959.

subir la transposition. Le traitement de notre produit par son poids de potasse alcoolique amène un abaissement du point d'ébullition sous 15 mm de 10° environ, et une exaltation de la réfraction moléculaire. La variation du point d'ébullition dénote un changement de structure qui, dans les conditions expérimentales, ne peut se faire que dans le sens allylique → propénylique.

(A) et (B), par hydrogénation catalytique sur Ni Raney donnent le même éther saturé (C), mais les vitesses d'hydrogénation sont considérablement différentes ; alors que (A) est hydrogéné à pression et température ordinaires (C) ne peut être obtenu à partir de (B) qu'à 100°, sous 100 atmosphères. Ceci est évidemment lié à l'encombrement stérique au voisinage de la double liaison dans (B).

Par ailleurs, l'hydrogénation chimique de notre produit éthoxylé, suivant Bouveault, conduit, en plus de (C), à un composé présentant des constantes voisines de celles de l'*o*-estragole : mélange probable d'etragole et d'*o*-méthoxypropylbenzène de réduction. Cette formation d'estragole s'explique par clivage du radical éthoxyle, souvent observé dans les éthers allyliques, benzyliques... ([19]). Or l'éthoxyle est ici à la fois en position allylique et benzylique.

En résumé, le N-bromosuccinimide agit sur les *o*-allyl et *o*-propénylphénols. Le résultat brut de cette réaction, par double décomposition avec les amines, les magnésiens ou l'éthylate de sodium, conduit au même composé, par suite de la synionie des deux bromures possibles. Dans le cas particulier du dérivé éthoxylé, on a pu montrer la nature allylique de la chaîne latérale. Des résultats analogues ont été signalés par Lora Tomayo et Panizo ([20]).

Partie expérimentale.

Phénate d'allyle. — Il a été préparé, par action du chlorure d'allyle sur le phénate de sodium. A partir de 5 molécules de phénol et de 5 molécules de chlorure, on a obtenu 540 g de phénate d'allyle E_{15} . 84°. (Rdt 81 p. 100). Les queues de distillation fournissent en outre 20 g d'allylphénol, déjà produit par transposition.

***o*-allylphénol.** — L'oxyde de phényle et d'allyle est chauffé à reflux jusqu'à ce que la température d'ébullition sous la pression atmosphérique reste constante. Après 6 heures, elle se fixe à 218°. Par distillation, on isole l'allylphénol avec un rendement de 93 p. 100.

E_{12} : 101° ; : d_D^{15} 1,026 ; : n_D^{15} 1,5483. Spectre Raman, page 443.

([19]) Ducasse, *Thèse Paris*, 1937 ; Bert et Anglade, *C. R. Ac. Sc.*, 1929, **189**, 645.
([20]) Lora Tomayo et Panizo. *Journ. Chem. Soc. London*, **1950**, 1418.

Transposition allylique-propénylique. — Les essais de transposition portent, pour chaque expérience, sur 20 g d'allylphénol dissous dans 60 cm³ d'alcool éthylique à 95°. Les tableaux ci-dessous indiquent les poids des diverses fractions obtenues au premier tour de distillation, dans des conditions aussi comparables que possible.

La dernière ligne du premier tableau « rapport 2/1 », chiffre le

1er VARIABLE : TEMPS DE CHAUFFAGE.
ESSAI AU BAIN-MARIE BOUILLANT, AVEC 20 g. DE HOK

	8 h.	12 h.	16 h.	20 h.	24 h.
E_{12} 98°-102° *o*-allylphénol (1) . . .	8,6	5,3	1,5	1,5	1,6
E_{12} 102°-108°.	5,6	5,4	7,0	8,2	7,0
E_{12} 108°-112° *o*-propénylphénol (2). .	2,0	5,2	5,0	6,3	7,5
Résidu	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
Rapport 2/1.	0,23	1,0	3,3	4,2	4,8

2e VARIABLE : CONCENTRATION EN POTASSE.
CHAUFFAGE 24 HEURES AU BAIN D'HUILE A 120°,
AVEC DES POIDS VARIABLES DE HOK

Poids de potasse	5 g	10 g	15 g	20 g	25 g	30 g
E_{12} 95°-100°	18,5	18,0	3,0	1,0	0,7	0,5
E_{12} 100°-105°	0	0	11,5	2,0	1,3	0,7
E_{12} 105°-108°	0	0	1,5	7,0	2,7	2,1
E_{12} 108°-112°	0	0	1,5	7,0	13,0	13,0
Résidu.	0,5	0,5	0,8	0,7	0,7	0,8

quotient des poids des fractions riches en propényl- et allylphénol. Ces rapports n'ont évidemment pas une signification absolue, car la séparation des deux phénols, au premier tour, n'est pas complète; une séparation nette n'est d'ailleurs possible que par fractionnement poussé ou, chimiquement, par utilisation de $(CH_3COO)_2Hg$ ([21]), qui oxyde la chaîne allylique en glycol.

Il y a nettement un seuil de concentration pour la potasse. En pratique, on chauffe à reflux le phénol avec 125 p. 100 en poids de potasse et trois fois son poids d'alcool éthylique, pendant 24 heures, le bain étant maintenu à 120°, ce qui assure un reflux convenable. On chasse l'alcool, reprend par l'eau, qui dissout les phénols à la faveur de la potasse, décante, acidifie, reprend à l'éther. L'extrait est séché sur sulfate de soude et distillé. On a ainsi l'*o*-propénylphénol E_{15} : 114°-115°, F : 37°.

La fonction phénol peut être bloquée par acétylation, en chauffant le phénol 6 heures à reflux avec 1,3 mole/mole d'anhydride acétique. Rendement 94 p. 100.

O-ACÉTOXYPROPÉNYLBENZÈNE : E_{14} : 124°-125°; d_4^{15} : 1,054; n_D^{15} : 1,5383.

O-ACÉTOXYALLYLBENZÈNE : $E_{13,5}$: 115°-116°.

La méthylation des phénols a été faite au moyen de $SO_4(CH_3)_2$ suivant la méthode décrite dans *Organic Syntheses* ([22]). L'allylphénol conduit au :

O-MÉTHOXYALLYLBENZÈNE (*o*-estragole) : E_{760} : 204°. Rendement 52 p. 100,

Cet éther, soumis à la transposition allylique-propénylique, se transforme, avec un rendement de 96 p. 100, en :

O-MÉTHOXYPROPÉNYLBENZÈNE (*o*-anéthole) : E_{14} : 106°-107°.

Essais de transposition catalytique. — On fait passer dans un tube garni d'alumine, porté à 300°, l'allylphénol à raison de 50 cm³ en 4 heures, sous courant d'azote. On reprend le produit recueilli par HONa à 20 p. 100, qui dissout les phénols. La couche organique est séparée et séchée. A la distillation, on obtient le *méthyl-2 coumaranne* E_{15} : 79°; n_D^{23} 1,5310. Les phénols, libérés par ClH, sont constitués par un mélange de propényl- et d'allylphénol. Le propénylphénol, après fractionnement soigné, cristallise. A partir de 100 g d'allylphénol, on peut isoler 28 g de méthylcoumaranne, 7 g de propénylphénol, et l'on récupère 56 g du produit initial.

([21]) BALBIANO. *Ber. chem. Gesells.*, 1915, **48**, 394.
([22]) *Organic Syntheses*, 1932, vol. **1**, 56.

Le méthyl-2 coumaranne a le spectre Raman suivant :

186 (2), 257 (2), 428 (2), 487 (0), 531 (1), 550 (1), 594 (2), 612 (2), 659 (0), 755 (0), 793 (4), 818 (1), 914 (0), 1017 (4), 1109 (0), 1153 (0), 1232 (3), 1250 (2), 1340 (0), 1445 (3, L), 1540 (1), 1596-1618 (3, bde), 2791 (1), 2857 (0), 2931 (0), 3068 (0).

Bromurations au N-bromosuccinimide. — On a utilisé un bromosuccinimide purifié par recristallisation dans l'eau bouillante et séché sous vide. Toutes les bromurations ont été effectuées en utilisant la quantité théorique de bromosuccinimide, dans CCl_4.

Acétate de l'*o*-propénylphénol. — La bromuration n'est pas violente, et le succinimide ne remonte qu'après 2 ou 3 heures de chauffage à reflux. Après 12 heures, on laisse refroidir, filtre et chasse le solvant. Le résidu se prend complètement en masse à la glacière. Les cristaux, essorés, sont recristallisés dans le mélange benzène + éther de pétrole, jusqu'à point de fusion constant F : 79°5-80°. Rendement 60 p. 100, après une seule cristallisation. Le bromure, même purifié, ne se conserve que quelques jours. Le produit brut libère BrH et donne une masse cornée brune.

Essai de cyclisation : le bromure cristallisé (15 g), dissous dans l'alcool, est traité par la potasse alcoolique (7 g HOK, 2 moles/mole). Après 10 heures de reflux, on chasse l'alcool et reprend par l'eau : il reste une résine indistillable.

Acétate de l'*o*-allylphénol. — Bromé dans les mêmes conditions, l'acétate de l'*o*-allylphénol donne une masse cristalline. Après purification, les cristaux fondent à 79°-80°. L'épreuve du mélange des cristaux fraîchement préparés montre l'identité des bromures des deux origines.

Bromuration de l'*o*-estragole et de l'*o*-anéthole. — Les réactions, effectuées dans les conditions précisées plus haut, conduisent à des huiles incristallisables.

Les produits bruts de bromuration, soit des acétates, soit des éthers méthyliques, ont été étudiés au point de vue mobilité de l'halogène.

1° *Réactions sur les acétates bromés.* — Action de la diéthylamine : traités, en solution éthérée, par 2,5 moles/mole de diéthylamine, les deux bromures cristallisés conduisent à la même amine, qui est vraisemblablement l'

Hydroxy-1 (diéthylamino-1' allyl)-2 benzène $C_{13}H_{19}ON$:

E_2 : 147°. Picrate : F 120°5 (alcool), épreuve du mélange.

2° *Réactions sur l'o-estragole et l'o-anéthole bromés.* — *a*) Action de l'éthylate de sodium : les huiles de bromuration sont opposées brutes à l'éthylate de sodium, en excès de 20 p. 100. La précipitation de BrNa est immédiate. Après 6 heures de reflux, et traitement habituel, on isole le

Méthoxy-1 (éthoxy-1' allyl)-2 benzène $C_{12}H_{16}O_2$:

$E_{0,7}$: 104°-105° ; E_{12} : 146°-147° ; d_4^{13} : 1,075 ; n_D^{13} : 1,5504.
R. M. obs. 56,93 ; calc. 56,84. Spectre Raman, p. 443.

Hydrogénation catalytique : sur Ni Raney, à pression et température ordinaires, la quantité théorique d'hydrogène est fixée en 3 heures, on isole ainsi le

Méthoxy-1 (éthoxy-1' propyl)-2 benzène $C_{12}H_{18}O_2$:

E_{13} : 125°-126° ; d_4^{13} : 0,996 ; n_D^{13} : 1,5060. R.M. obs. 57,87 ; calc. 57,31.

Hydrogénation chimique : au moyen de sodium et d'alcool, selon Bouveault. A partir de 15 g de produit, on isole 4 g d'un composé ayant les constantes : E_{13} 84°-85° ; d_4^{13} 0,9546 ; n_D^{13} 1,5139, alors que Claisen (9) indique pour l'*o*-estragole : E_{13} 86°, d_4^{13} 0,9775, n_D^{13} 1,5280. On a vraisemblablement ici de l'*o*-estragole souillé d'un peu de *o*-méthoxypropylbenzène. On isole en outre 6 g de produit d'hydrogénation E_{13} 125°-126°, difficilement séparable du composé de départ inaltéré (2 à 3 g).

Essai de transposition allylique-propénylique : le composé éthoxylé est chauffé 24 heures avec 1,25 fois son poids de potasse dans 3 volumes d'alcool. On chasse ensuite l'alcool, reprend par l'eau, sèche et distille. On obtient le

Méthoxy-1 (éthoxy-1' propényl)-2 benzène $C_{12}H_{16}O_2$:

$E_{14,5}$: 138°-139° ; d_4^{17} : 1,0235 ; n_D^{17} : 1,5252. R. M. obs. 57,51 ; calc. 56,82.

exaltation due à la conjugaison.

Ce produit s'hydrogène sur Ni Raney à 100° sous 100 atmosphères, pour fournir le même composé saturé que son isomère allylique.

b) Action de la diéthylamine : à une solution éthérée de diéthylamine, on ajoute lentement l'huile de bromuration de l'*o*-estragole ou de l'*o*-anéthole, l'amine étant prise en excès de 20 p. 100. Après traitement habituel, on isole dans les deux cas le

Méthoxy-1 (diéthylamino-1' allyl)-2 benzène $C_{14}H_{21}ON$:

E_{14} : 143°-145°. Picrate : F 124°5 (alcool, épreuve du mélange).

c) Essai d'hydrolyse : par ébullition de 3 heures avec de l'eau, le bromure abandonne de l'acide bromhydrique, mais on n'a pu isoler de produit défini.

Spectres Raman des produits étudiés. — Les spectres Raman reportés ici sont relatifs à l'*o*-allylphénol (A), l'*o*-estragole (B), l'*o*-anéthole (C), et au produit obtenu par action de C_2H_5ONa sur l'estragole ou l'anéthole bromés (D).

(*A*) : 328 (0), 577 (1), 651 (0), 729 (2), 776-792 (2), 1 055 (4), 1 120 (2), 1 259 (2), 1 302 (2), 1 417 (0), 1435 (0), 1 594 (1), 1 626 (1), 1 642 (2).

(*B*) : 336 (2), 394 (2), 467 (0), 495 (2), 586 (2), 653 (1), 728 (3), 752-781 (3), 831 (1), 916 (1), 995 (2), 1 031 (2), 1 051 (3), 1 161 (3), 1 190 (3), 1 246 (4), 1 295 (5), 1 326 (2), 1 413 (1), 1 433 (1), 1 457 (1), 1 495 (1), 1 544 (0), 1 601 (5), 1 640 (5), 3 010 (1), 3 076 (1).

(*C*) : 365 (2), 473 (1), 507 (2), 583 (2), 614 (2), 779 (3), 807 (2), 830 (2), 975 (2), 1 035 (3), 1 055 (4), 1 091 (1), 1 118 (1), 1 164 (5), 1 203 (3), 1 246 (5), 1 284 (5), 1 311 (3), 1 379 (3), 1 439-1 450 (3), 1 494 (5), 1 600 (6), 1 642-1 670 (4).

(*D*) : 584 (2), 610 (1), 781 (2), 838 (1), 894 (0), 978 (2), 1 031 (1), 1 051 (3) 1 103 (2), 1 136 (1), 1 164 (4), 1 201 (3), 1 248 (5), 1 267-1 302 (5), 1 326 (1), 1 460 (2), 1 493 (5), 1 545 (1), 1 599 (5), 1 625 (1), 1 655 (5).

CHAPITRE II

PRÉPARATION ET ÉTUDE DU CHROMANNE

Partie théorique.

Ce chapitre comprendra non seulement l'idée du simple chromanne mais aussi celle d'un certain nombre d'homologues qui ont ensuite conduit aux chromènes substitués correspondants.

Le dihydrobenzopyranne ou chromanne a été étudié par plusieurs auteurs, qui en ont fait des synthèses diverses. Ce composé est le représentant le plus simple d'une série de corps parmi lesquels on trouve le tocophérol, ou vitamine E. Aussi les hydroxy-6 chromannes ont-ils été particulièrement étudiés.

Le chromanne peut être atteint de diverses façons : Braun et Steindorff ([23]) le préparèrent les premiers en traitant la tétrahydroquinoléine par le chlorure de benzoyle et PCl_5. La γ-chloropropylaniline ainsi obtenue est diazotée, et le phénol résultant cyclisé par HONa. Un peu plus tard, Semmler ([24]) le prépare par cyclisation à SO_4H_2

([23]) Braun et Steindorff, *Ber. chem. Gesells.*, 1905, **38**, 855.
([24]) Semmler, *Ber. chem. Gesells*, 1906, **39**, 2856.

de l'*o*-γ-hydroxypropylphénol, produit de la réduction de la coumarine. Rindfusz ([25]) cyclise par Cl_2Zn l'éther monophénylique du triméthylèneglycol (rdt 30-35 p. 100) ou l'oxyde de phényle et de γ-chloropropyle (rdt 50-65 p. 100). Dans un mémoire ultérieur, Rindfusz ([26]) indique la cyclisation possible du dérivé hydroxylé, au moyen de P_2O_5. On peut encore cycliser l'*o*-allylphénol, sous l'influence de BrH acétique, de H.COOH ([27]), mais on obtient en même temps le méthyl-2 coumaranne isomère.

Enfin, d'autres procédés permettent d'accéder aux chromannes substitués, sans toutefois être applicables au simple chromanne : cyclisation de phénols-cétones comme l'*o*-hydroxyphényl-1 butanone-3 ([28]), action des magnésiens sur la dihydrocoumarine ([29]) ([30]).

En raison de la simplicité de la réaction, nous nous sommes adressé à la méthode de Rindfusz, à laquelle nous avons apporté un perfectionnement important, par un choix heureux du catalyseur de cyclisation. Le procédé de préparation du chromanne ainsi mis au point s'est avéré très satisfaisant, puisque le rendement atteint 85 p. 100 en produit sensiblement pur. La matière première est l'oxyde de phényle et de γ-chloropropyle, préparé par condensation du phénate de sodium et du chlorobromure de triméthylène. Cet éther, chauffé à 200° avec 10 p. 100 de *tétrachlorure d'étain anhydre*, se cyclise très régulièrement en chromanne, avec perte de ClH. Le mécanisme est sans doute identique à celui proposé par Rindfusz ([25]) : formation d'un complexe intermédiaire avec le catalyseur, comme dans la réaction de Friedel et Crafts.

Notre méthode, outre qu'elle fournit des rendements plus élevés, présente deux avantages : Cl_4Sn, parfaitement miscible à l'éther chloré de départ, permet une réaction en phase homogène ; de plus, il ne se forme guère de résines, et après réaction, on peut facilement éliminer le catalyseur par des lavages acides. Il est à signaler enfin que la réaction de coupure de l'éther-oxyde par Cl_4Sn est toujours négligeable.

Cette méthode de cyclisation à Cl_4Sn a été étendue à divers oxydes d'aryle et de γ-chloropropyle. On a ainsi préparé les méthyl-6, bromo-6 et chloro-6 chromannes. Mais, alors que le méthyl-6 chromanne s'obtient avec un excellent rendement (85 p. 100), la cyclisation se fait moins bien pour le chloro (20 p. 100), mal pour le bromo-6 (environ 4 p. 100). Enfin, avec le *p*-nitrophénoxy-1 chloro-3, propane, le rendement est nul.

([25]) Rindfusz, *Amer. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 665.
([26]) Rindfusz, Ginnings et Harnach, *Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 157.
([27]) Claisen, *Ann. der Chem.*, 1925, **442**, 210.
([28]) Harries et Büsse, *Ber. chem. Gesells.*, 1895, **28**, 502.
([29]) Shriner et Sharp, *Journ. Org. Chem.*, 1939, **4**, 575.
([30]) Smith et Ruoff, *Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2135.

Nous avions pensé simplifier la réaction en traitant par Cl_4Sn le phénate d'allyle. A la faveur de traces d'humidité ou de ClH pour démarrer la réaction, il aurait pu y avoir fixation de l'hydracide sur la double liaison, donnant un phénoxypropane chloré en -2 ou -3, menant soit au méthyl-2 coumaranne, soit au chromanne. En fait, nous avons observé une polymérisation, fortement exothermique.

Pour la préparation du chromanne, divers autres catalyseurs ont été essayés, mais n'ont pas donné satisfaction :

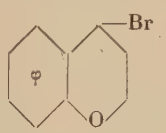
— l'éthérate de BF_3 est sans action,

— l'acide phosphorique à 85 p. 100 donne une résine,

— Cl_3Al provoque une réaction violente dès 140°, avec évolution de ClH, et formation de résines, accompagnées de phénols de coupure.

Bromuration du chromanne. — Le N-bromosuccinimide, employé en quantité théorique, agit sur le chromanne en solution dans CCl_4 de façon relativement facile. Il est essentiel, pour avoir des produits de bromuration peu colorés, d'utiliser un réactif purifié. La technique de préparation indiquée par Tatibouet ([31]) donne toute satisfaction.

On sait que le N-bromosuccinimide permet d'introduire l'halogène sur les groupements hydrocarbonés situés en α d'une liaison double. On doit donc s'attendre à obtenir le bromo-4 chromanne (I). En fait, on obtient bien ce bromure, mais il est accompagné de bromo-6 chromanne (II), dérivé bromé dans le noyau benzénique et que, de ce fait, on retrouvera inaltéré après traitement du mélange des bromures. Ceci est en accord avec une observation de Buu-Hoï ([32]) : cet auteur a montré que les H des noyaux aromatiques, s'ils sont assez mobiles, peuvent être remplacés par Br, et que, si le benzène lui-même est inerte, les éthers de phénols, de naphtols, les acétates correspondants, ... sont par contre bromés en para.



(I)

(II)

La proportion de (I) et (II) dans le mélange obtenu dépend étroitement des conditions expérimentales de la bromuration. Des essais effectués dans des conditions variées se dégagent les conclusions suivantes :

([31]) Tatibouet, *Bull. Soc. Chim.*, **1951**, 871.
([32]) Buu-Hoï, *C. R. Ac. Sc.*, 1946, **222**, 1441 ; 1948, **226**, 87.

— La réaction ne démarre jamais immédiatement, même quand on opère dans CCl_4 bouillant; il y a un temps d'induction assez long.

— On augmente la vitesse de réaction et diminue ce temps d'induction par addition, au mélange réactionnel, de peroxyde de benzoyle, mais ce dernier n'influe pas sensiblement sur la nature des produits obtenus.

— Des réactions effectuées à 30°-40°, à proximité d'une forte lampe ou d'un arc à vapeur de mercure, avec appareillage en quartz, ont donné une forte proportion de bromo-6 chromanne.

— Le seul facteur vraiment très net est la température, qui règle l'allure de la réaction. On obtient d'autant plus de dérivé bromé dans l'hétérocycle que la réaction a été menée plus brutalement.

Quand la réaction a démarré, il y a échauffement et changement de coloration de la masse. Si l'on freine en refroidissant extérieurement, on favorise la formation de bromo-6 chromanne. Si l'on ajoute, au contraire, le N-bromosuccinimide en trois ou quatre fois, en faisant réagir chaque portion avec ébullition violente du solvant, on peut élever le rendement en bromo-4 chromanne à 80 p. 100.

Les autres chromannes préparés : chloro-6, bromo-6 et méthyl-6, réagissent facilement avec le N-bromosuccinimide; la position -6 étant occupée, on a un produit de bromuration unique. Mais on a, là encore, intérêt à opérer brutalement. Avec le dibutyl-2,2 chromanne, la même conclusion est évidemment valable, et le rendement est bon. Au contraire lorsque la position -4 est encombrée, comme c'est le cas pour l'éthyl-4 chromanne, préparé par action du bromure d'éthyl-magnésium sur le bromo-4 chromanne, la bromuration est pénible, et la fraction de dérivé bromé sur l'hétérocycle minime.

Propriétés chimiques du chromanne. — Dans le chromanne, les positions privilégiées vis-à-vis du N-bromosuccinimide sont les positions -4 et -6; par ailleurs, Kostanecki et Lampe ([33]), Châtelus ([34]) ont montré que les halogénures d'acides donnaient des acyl-6 chromannes en présence de Cl_3Al. L'acétyl-6 chromanne, en particulier, se prête bien aux identifications.

Le chromanne est stable vis-à-vis des agents d'oxydation doux, tels que l'anhydride sélénieux : en milieu alcoolique, l'oxydation devrait conduire à la chromanone-4; en milieu acétique, on pouvait s'attendre à obtenir l'acétate du chromanol-4. En fait, on récupère le chromanne inaltéré, ou bien une résinification est le seul résultat de la réaction.

([33]) Kostanecki et Lampe, *Ber. chem. Gesells.*, 1907, **40**, 3660.
([34]) Chatelus, *C. R. Ac. Sc.*, 1947, **224**, 201.

Des essais de déshydrogénation, soit par le soufre, soit par le sélénium, ont échoué. Cependant, Klarman ([35]), opérant la déshydrogénation du coumaranne par la quantité théorique de soufre, obtient le benzofuranne avec un rendement de 40-45 p. 100. Avec le chromanne, il y a effectivement réaction, avec dégagement de SH_2, mais il a été impossible de mettre en évidence le Δ_2- ou le Δ_3-chromène, possibles l'un et l'autre, *a priori*, mais instables dans ces conditions.

La grande mobilité du brome dans le bromo-4 chromanne a été mise à profit pour réaliser la synthèse de chromannes substitués, par réaction avec les magnésiens, la diéthylamine et l'éthylate de sodium. Cette dernière réaction nous a ouvert une voie d'accès au Δ_3-chromène.

Chloruration du chromanne. — L'action du brome, en solution chloroformique ou dans un autre solvant neutre, se limite à la formation de bromo-6 chromanne, c'est-à-dire à une attaque du noyau benzénique. Il était intéressant de voir si le chlore, plus actif, ne pourrait pas se porter, au moins partiellement, sur l'hétérocycle. On sait en effet que l'on peut chlorer, à chaud, le toluène en chlorure de benzyle. Par ailleurs, le tétrahydrofuranne est facilement chloré, à froid, en dichloro-2-3 tétrahydrofuranne. Nous avons ainsi été amené à examiner l'influence du cycle benzénique et du pont oxydique dans la chloruration du chromanne.

L'action du chlore gazeux a été essayée à des températures variant entre — 20° et + 120°; en aucun cas, on n'a pu obtenir de chloro-4 ou de dichloro-2-3 chromanne, où les atomes de chlore fixés en -2 ou -4, très mobiles, seraient faciles à déceler. Si l'on opère à froid, en arrêtant la réaction après absorption d'une molécule de chlore par molécule de chromanne, on obtient presque exclusivement le chloro-6, avec très peu de produits polychlorés. Si le courant de chlore est maintenu jusqu'à cessation de la fixation, les produits obtenus sont un dichloro et un trichlorochromanne, que l'on peut d'ailleurs reproduire par chloruration directe du chloro-6 chromanne. Les halogènes y sont peu réactifs, et l'action de l'éthylate de sodium se traduit par une légère précipitation de ClNa. La position des atomes de chlore dans ces dérivés n'a pas été précisée expérimentalement.

Le chlorure de sulfuryle est moins actif, et son action sur le chromanne se limite à la formation de dérivé monochloré en -6, dont cette réaction constitue une bonne préparation.

([35]) KLARMAN, *Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4476.

Partie expérimentale.

Synthèse du chromanne. — La préparation du phénoxy-1 chloro-3 propane, par condensation du phénate de sodium et du chlorobromure de triméthylène, est classique. Le rendement est toujours de 70-75 p. 100. A la distillation, on trouve en tête de l'oxyde de phényle et d'allyle, et le résidu, assez important (20 p. 100), se prend en masse et est constitué par du diphénoxy-1-3 propane F 61° (alcool), décrit par Lohmann ([36]).

Parmi les agents de cyclisation qui ont été essayés sur cet éther chloré, les seuls qui aient donné un résultat positif sont Cl_2Zn et Cl_4Sn.

— *Action de* Cl_2Zn. — Le produit (60 g) est chauffé à 190°-200° avec 6 g de chlorure de zinc fondu pulvérisé. Le dégagement de ClH est terminé en 2 heures. Par distillation sous vide du mélange brut, on obtient 35 g de produit, et un résidu important. Le distillat, lavé à la soude, peut être résolu en chromanne (25 g) et phénol (5 g).

— *Action de* Cl_4Sn. — Le tétrachlorure d'étain anhydre est l'agent de choix pour la cyclisation du phénoxy-1 chloro-3 propane. Dans un ballon de 500 cm^3, surmonté d'un réfrigérant relié à des absorbeurs, on chauffe à 190°-205°, pendant 6 heures, un mélange de 300 g de l'éther chloré et de 30 g de Cl_4Sn anhydre. Le liquide passe du jaune au rouge foncé, et ClH se dégage régulièrement. Après refroidissement, le contenu du ballon est versé dans une ampoule à décanter, les cristaux noirs qui emplissent une partie du ballon sont dissous dans 300 cm^3 de ClH commercial au 1/2. On rince encore avec 300 cm^3 d'éther, qui favorise la séparation en deux couches dans l'ampoule. On décante, lave encore la couche organique avec ClH au 1/2, l'eau, la soude à 20 p. 100 pour éliminer le phénol qui aurait pu se former; il est avantageux d'ajouter un peu d'éther, entre les divers lavages, pour éviter des décantations pénibles. La solution éthérée est séchée sur sulfate de soude, et distillée. La rectification est faite sur sodium en ruban, pour détruire l'éther chloré entraîné au premier tour de distillation. On obtient ainsi le chromanne pur, qui se conserve parfaitement, sans altération. Rendement 85 p. 100.

Chromanne ou dihydrobenzopyranne $C_9H_{10}O$:

F. : 4°8. $E_{12,5}$: 89° ; E_{760} : 215° (corr.) ; d_4^{16} : 1,066; n_D^{16} : 1,5505. R. M. obs. 40,06 ; cal. 39,63.

Spectre Raman : 175 (5), 277 (3), 313 (1), 437 (1), 461 (1), 479 (2), 538 (2), 576 (2), 616 (1), 671 (1), 703 (0), 727 (7), 756 (2), 816 (2), 847 (1), 874 (2), 932 (2), 975 (1), 1011 (1), 1031 (6), 1064 (2), 1081 (1), 1115 (5), 1152 (2), 1181 (1), 1211 (3), 1229 (5), 1268 (2), 1282 (2), 1305 (3), 1381 (1), 1434-1447 (4), 1492 (1), 1582 (4), 1608 (4).

([36]) LOHMANN, *Ber. chem. Gesells.*, 1891, **24**, 2632.

Extension de la méthode de cyclisation au Cl_4Sn. — La méthode a été appliquée à la préparation du méthyl-6 chromanne, par cyclisation du *p*-crésoxy-1 chloro-3 propane, obtenu sans difficulté à partir du *p*-crésol, avec un rendement de 70 p. 100. En même temps que cet éther chloré, E_{14} : 128°-129°, il se forme du di-*p*-crésoxypropane F 94° ([37]).

Méthyl-6 chromanne $C_{10}H_{12}O$:

E_{14} : 104° ; d_4^{16} : 1,0412 ; n_D^{16} : 1,5441. R. M. obs. 44,88 ; calc. 44,23. Rendement de la cyclisation : 85-86 p. 100.

La condensation des *p*-chloro et *p*-bromophénate de sodium avec le chlorobromure de triméthylène conduit respectivement aux composés :

P-*chlorophénoxy-1 chloro-3 propane* $C_9H_{10}OCl_2$. — E_{13} : 146°-147°, accompagné de di-*p*-chlorophénoxy-1-3 propane F 118° (alcool).

P-*bromophénoxy-1 chloro-3 propane* $C_9H_{10}OBrCl$. — $E_{10,5}$: 153°5, accompagné de dibromophénoxypropane. F. : 142°5.

Ces éthers sont cyclisés en chromannes, avec des rendements médiocres :

Chloro-6 chromanne C_9H_9OCl :

E_{15} : 123° ; $d_4^{14,5}$: 1,220 ; $n_D^{14,5}$: 1,5648. R. M. obs. 44,90 ; calc. 44,47.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 21,14 ; 20,99. — Calc. : 21,1. Rendement 20 p. 100.

Bromo-6 chromanne C_9H_9OBr :

E_{16} : 141° ; d_4^{21} : 1,4972 ; n_D^{21} : 1,5914. R. M. obs. 48,10 ; calc. 47,37.

Anal. : Tr. p. 100 : Br, 37,40 ; 37,59. — Calc. : 37,52. Rendement 4 p. 100.

Ces constantes sont en accord avec celles que donne la littérature ([26]).

La cyclisation de p-*nitrophénoxy-1 chloro-3 propane* a totalement échoué. Cet éther, qui a les constantes :

F. : 39°. $E_{0,7}$: 153°-154° ; d_4^{16} : 1,2972 (surfondu), n_D^{16} : 1,5855. R. M. obs. : 53,13 ; cal. 52,75 ; diéther symétrique. F. : 124°5,

réagit violemment en présence de Cl_4Sn, avec perte de ClH, mais on ne peut isoler de produit défini.

— *Action de* Cl_4Sn *sur le phénate d'allyle.* — Le mélange à 10 p. 100 de chlorure stannique, fait à la température ordinaire, s'échauffe progressivement, pour donner lieu à une réaction tumultueuse, avec projections et formation de résine.

([37]) Blanc, *Ber. chem. Gesells.*, 1892, **95**, 3045.

Avec le phénoxy-1 dichloro-2-3 propane, obtenu par action du chlore, à 0°, dans CCl_4, sur le phénate d'allyle, il y a également, dès 100°, noircissement de la masse et résinification.

Etude chimique du chromanne. — *Bromurations au* N-*bromosuccinimide.* — Les bromurations ont toujours été effectuées avec la quantité théorique de bromosuccinimide, dans CCl_4. Des deux produits possibles, bromo-4 et bromo-6 chromanne, la fragilité du premier nous a obligé à utiliser toujours, dans les réactions ultérieures, le mélange brut de bromuration. Le bromo-6 est ensuite retrouvé inaltéré.

Bromuration à froid. — Dans un ballon tricol, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'un thermomètre plongeant dans le liquide, dispositif qui a toujours été employé, on met 50 cm^3 de CCl_4, 14 g de chromanne, 19 g de bromosuccinimide et 0,5 g de peroxyde de benzoyle. Le mélange, maintenu tiède par une lampe de 60 watts placée sous le ballon, a réagi en une nuit et donne, après filtration et départ du solvant, une huile jaune paille d'où l'on n'a pu isoler que du bromo-6 chromanne (15 g, rdt 70 p. 100).

Bromuration en lumière ultra-violette. — Le ballon est en quartz, on l'éclaire avec un arc à vapeur de mercure. Après 4 heures, la réaction se déclenche, et la température monte à 45°. Il s'est formé 70 p. 100 de bromo-6 chromanne.

Bromuration brutale, à chaud. — Le mélange est chauffé jusque reflux rapide du tétrachlorure; au bout de quelques minutes, la réaction se déclenche; la masse, d'incolore, devient orangée, en même temps qu'une ébullition violente se produit. On cesse de chauffer, et en deux minutes, le contenu du ballon devient jaune clair : ce virage très net indique la fin de la réaction. La réaction se déclenche d'ailleurs mieux sans agitation : on ne lance l'agitateur que lorsque la coloration commence à changer. Il est essentiel, pour avoir une réaction bien brutale, d'opérer avec des produits parfaitement secs.

Dans ces conditions, il ne se forme pas plus de 10 p. 100 de bromo-6 chromanne. On peut vérifier avec IK acide que tout le bromosuccinimide a réagi.

Action directe du brome sur le chromanne. — Le brome, ajouté à une solution de 0,1 mole de chromanne dans 50 cm^3 de tétrachlorure de carbone, jusqu'à coloration rose, donne comme produit unique le bromo-6 chromanne (19 g, rdt 87 p. 100). C'est là le véritable mode de préparation de ce composé.

Action du chlore sur le chromanne. — On fait simplement barboter le chlore dans le chromanne, sans solvant. La réaction se fait avec dégagement de ClH. On peut faire passer le gaz jusqu'à refus, ou

arrêter la fixation à 1 ou 2 molécules de chlore, en suivant l'augmentation de poids. Le produit est dégazé sous vide et opposé, brut, à l'éthylate de sodium. La précipitation est peu nette. Dans tous les essais, on isole, au 1er tour de distillation, deux fractions principales :

Fractions A. — E_{13} : 120°-130°.
Fractions B. — $E_{0,7}$: 110°-135°.

Des essais systématiques ont donné, en arrêtant la fixation après réaction de 2 molécules de chlore pour une de chromanne :

0°,	avec trace d'iode . . .	A/B = 2,2 en poids
0°,	sans iode	A/B = 2,3 »
— 10°.	avec trace d'iode . . .	A/B = 1,5 »
— 10°,	sans iode	A/B = 2,4 »
+ 120°,	sans iode	A/B = 4,0 »

La fraction A est constituée par le chloro-6 chromanne déjà décrit. La fraction B a été résolue en deux produits, après plusieurs tours de distillation :

Dichlorochromanne $C_9H_8OCl_2$, l'un des Cl étant en position -6.

$E_{0,6}$: 112°-114°.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 34,70; 34,86. — Calc. : 34,95.

Trichlorochromanne $C_9H_7OCl_3$:

$E_{0,6}$: 122°-124°.

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 44,43; 44,49; H, 3,08; 3,11; C, 45,61; 45,63. — Calc. : Cl, 44,85; H, 2,95; C, 45,47.

Action du chlorure de sulfuryle. — On a essayé d'utiliser la méthode de Kharash ([38]) ([39]). On chauffe 0,4 mole de chromanne avec 0,2 mole de SO_2Cl_2 et 0,5 g de peroxyde de benzoyle, dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone, à douce ébullition. Le dégagement gazeux commence dès 40°. Après élimination du solvant et du chlorure de sulfuryle en excès, on obtient uniquement le chloro-6 chromanne, avec un rendement de 80 p. 100.

Acétylation du chromanne. — Par réaction de Friedel et Crafts, selon Châtelus ([34]), on obtient l'acétyl-6 chromanne E_{10} : 161°-162°, F : 43°5, en accord avec cet auteur.

Obtention de chromannes substitués en -4. — Le bromo-4 chromanne contenu dans le mélange brut de bromuration au N-bromosuccinimide a été soumis à l'action de divers réactifs, qui laissèrent le bromo-6 inaltéré :

([38]) Kharash, *Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2143.
([39]) Colonge, *Bull. Soc. Chim.*, **1952**, 787.

a) *Action de la diéthylamine.* — 1/3 de mole de bromure, dans 70 cm^3 de benzène, est opposé à 5/6 de mole de diéthylamine. Il y a précipitation immédiate de chlorhydrate, à froid. Après traitement habituel, on isole de la couche neutre 8 g d'une fraction E_{15} : 90°-95°, et 5 g E_{15} : 130°-140°. La première fraction décolore le brome en solution dans CCl_4, et jaunit avec la soude aqueuse en se résinifiant partiellement : c'est un mélange de chromanne, qui a échappé à la bromuration et de Δ_3-chromène. La seconde fraction est le bromo-6 chromanne. Les produits aminés sont libérés de leur solution chlorhydrique. A la distillation, on isole uniquement 28 g de

Diéthylamino-4 chromanne $C_{13}H_{19}ON$:

E_{16} : 143°5; d_4^{22} : 1,0136; n_D : 1,5252. R. M. obs. : 62,09; calc. : 62,03.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 7,06; 7,02. — Calc. : 6,83.

Picrate F : 121°5 (alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 12,85; 13,05. — Calc. : 12,91.

b) *Action de l'éthylate de sodium.* — Cette réaction sera décrite dans le chapitre suivant, l'éthoxy-4 chromanne obtenu se scindant en chromène et éthanol.

c) *Action des organomagnésiens.* — Si l'on veut éviter une trop forte proportion de résines, il convient d'utiliser une quantité de magnésien double de la théorie, à -5°. Les rendements dépassent alors 50 p. 100. Les composés suivants ont été obtenus :

Ethyl-4 chromanne $C_{11}H_{14}O$:

E_{15} : 113°; d_4^{18} : 1,0275; n_D^{18} : 1,5416. R. M. obs. : 49,52; calc. : 48,86.

n-*Propyl-4 chromanne* $C_{12}H_{16}O$:

E_{13} : 128°; d_4^{20} : 1,081; n_D^{20} : 1,5434, difficile à séparer du bromo-6.

n-*Butyl-4 chromanne* $C_{13}H_{18}O$:

E_{15} : 141°; d_4^{20} : 1,061; n_D^{20} : 1,5387, ces constantes à titre purement indicatif, car on ne peut le séparer du bromo-6 par distillation.

Phényl-4 chromanne $C_{15}H_{14}O$. — Obtenu avec un rendement de 65 p. 100.

$E_{0,6}$: 123°; $d_4^{21,5}$: 1,1208; $n_D^{21,5}$: 1,6035. R. M. obs. : 64,40; calc. 63,72.

Préparation d'autres chromannes. — Le di-*n*-butyl-2-2 chromanne a été préparé à partir de la coumarine : celle-ci est d'abord hydrogénée sur Ni Raney, à 60°, sous 90 atmosphères. La dihydrocouma-

rine E_{15} : 147° (Rdt 92 p. 100) est ensuite opposée au bromure de *n*-butylmagnésium. La réaction donne, après décomposition par la glace et $ClNH_4$, et avec un excellent rendement, le carbinol F : 66°5, qui est cyclisé par 10 p. 100 en poids d'acide phosphorique à 85 p. 100, en dibutylchromanne. On a trouvé E_{17} : 173°, $E_{0,8}$: 123° ; n_D^{15} : 1,5121 rendement 70 p. 100 à partir de la coumarine. Smith et Ruoff (6) indiquent E_8 : 165°-168° ; n_D^{27} : 1,5097.

CHAPITRE III

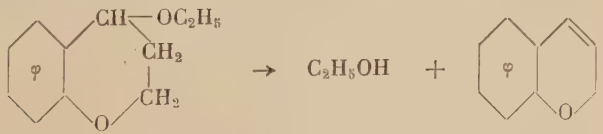
PASSAGE DES CHROMANNES AUX Δ_3-CHROMÈNES. ÉTUDE DE CES CHROMÈNES

Partie théorique.

Le bromo-4 chromanne ayant été obtenu par traitement du chromanne par le N-bromosuccinimide, l'enlèvement d'une molécule de BrH à ce composé doit conduire au Δ_3-chromène, de façon non équivoque, puisque, seul, l'hydrogène porté par le carbone 3 peut se prêter à cette réaction.

Plusieurs méthodes d'élimination de l'hydracide ont été essayées : action de la potasse, de l'amidure de soduium, de la pyridine. Avec ces réactifs, il y a surtout résinification, et on ne peut isoler, en très faible quantité d'ailleurs, un produit neutre éthylénique que dans le cas de la pyridine. Par l'emploi de la diéthylamine, on peut isoler un peu de chromène, souillé de chromanne, des produits neutres de la réaction, mais le produit prépondérant est le diéthylamino-4 chromanne. La présence de chromanne est dûe au fait que, dans toutes les réactions, nous avons utilisé le produit brut de bromuration, qui contient toujours du chromanne ayant échappé à l'action du bromosuccinimide, en général moins de 5 p. 100.

Toutefois, la méthode de choix pour préparer le Δ_3-chromène consiste à passer par l'éthoxy-4 chromanne. Le bromo-4 chromanne (toujours accompagné d'un peu de bromo-6) réagit seul sur l'éthylate de sodium pour donner l'éthoxy-4 chromanne, que l'on peut séparer de façon suffisante du chromanne éventuel. Par distillation lente, même sous vide, ce composé perd une molécule d'éthanol, et conduit au chromène attendu.



A partir d'un éthoxychromanne propre, et après rectification soignée, on peut l'avoir parfaitement pur. Le succès de la méthode provient du fait que, alors que les bases provoquent une résinification, l'élimination de la molécule d'éthanol se fait en milieu parfaitement neutre. La structure styrolénique du chromène doit bien faire présager une polymérisation sous l'influence des agents alcalins. Le rendement en produit pur est de l'ordre de 50 p. 100 du chromanne mis en œuvre.

H. Normant et A. Gabert ([40]), ayant obtenu le bromo-3 chromanne par cyclisation du bromure d'Adams (acétate du dibromo-2-3 propylphénol) ([41]), lui enlèvent BrH par HOK alcoolique ; le produit de la réaction est le Δ_3-chromène, ne contenant pas de Δ_2-chromène en quantité décelable par spectrographie Raman. Ce résultat serait en faveur de la stabilité du Δ_3-chromène en milieu alcalin, ou d'une migration de la liaison double vers le noyau benzénique.

Cette méthode de synthèse, par décomposition des dérivés éthoxylés en α du noyau benzènique, a effectivement conduit à un chromène pour les chromannes qui ont pu être bromés en position -4 : méthyl-6, chloro-6, bromo-6, dibutyl-2-2 chromanne. Le chromène correspondant à ce dernier composé avait d'ailleurs été préparé par Smith et Ruoff ([30]) par action de C_4H_9MgBr sur la coumarine. Les constantes indiquées par ces auteurs ont été confirmées. On peut donc conclure à la généralité de la méthode, à condition toutefois que le carbone 3 porte au moins un atome d'hydrogène.

Propriétés des chromènes. — La présence d'une double liaison dans l'hétérocycle, conjuguée avec le noyau benzénique, est le caractère essentiel de la chimie et de la physico-chimie des Δ_3-chromènes.

Les constantes physiques, rapportées dans la partie expérimentale, appellent quelques remarques :

— Les réfractions moléculaires présentent une exaltation due à la conjugaison : 1,41 unité pour le simple chromène, et qui se maintient de cet ordre pour les chromènes substitués en -6 et l'éthyl-4. Pour le phényl-4 chromène, où la liaison éthylénique est doublement conjuguée avec les deux noyaux aromatiques, cette exaltation passe à 1,96. Elle est au contraire presque nulle dans le dibutyl-2-2 chromène. Si l'on calcule la réfraction moléculaire du chromène au moyen des incréments de « réfringence de liaison » de Denbigh, on a un accord à 1 p. 100 près, en prenant pour la double liaison la valeur admise pour le β-méthylstyrolène.

— Le spectre Raman révèle la raie forte 1 642 cm^{-1}, normalement

([40]) H. Normant et A. Gabert, *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **235**, 1407.
([41]) Adams et Rindfusz, *Amer. Chem. Soc.*, 1919. **41**, 648.

attendue pour une liaison C = C non terminale, abaissée par la conjugaison.

En ce qui concerne les propriétés chimiques, la liaison double s'avère normale. Le chromène fixe aisément une molécule de brome à froid. Le dibromo-3-4 chromanne obtenu cristallise bien, et peut servir à l'identification. Cependant, il ne se conserve pas et perd BrH peu à peu.

L'hydrogénation catalytique sur Ni Raney est facile, et conduit au dérivé saturé correspondant. Ainsi le simple chromène donne le chromanne, caractérisé par son dérivé acétylé.

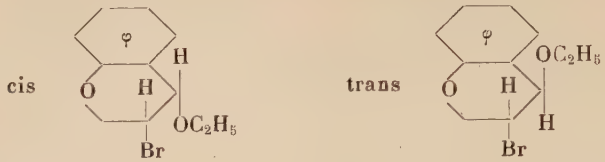
D'autres propriétés ont été étudiées plus spécialement sur le Δ_3-chromène :

— L'acide bromhydrique se fixe aisément, l'atome de brome se portant en -4, ce qui est normal d'après les polarités induites. On peut vérifier le fait en traitant le bromure obtenu par C_2H_5ONa, ce qui permet de revenir au chromène et de boucler le cycle des réactions, soit par $NH(C_2H_5)_2$, qui conduit au diéthylamino-4 chromanne, identifié par son picrate.

— Le N-bromosuccinimide, agissant sur le Δ_3-chromène, devrait normalement conduire au bromo-2 Δ_3-chromène, à partir duquel il eût peut-être été possible de passer à l'isomère Δ_2, par hydrogénation, puis enlèvement de BrH. En fait, il se produit une réaction complexe, et le seul produit isolable est le dibromo-3-4 chromanne. La réaction est vive, avec apparition de brome libre, donnant une coloration rouge à la masse réactionnelle. Le produit brut de bromuration, traité par l'éther anhydre, abandonne une résine. On peut supposer que le premier temps de la réaction est bien la bromuration en -2. Mais le bromure formé, présentant un halogène à la fois en α d'une liaison double et d'une fonction éther-oxyde, doit être très instable et perdre spontanément BrH, avec formation de résines. L'acide bromhydrique alors présent décompose le N-bromosuccinimide avec libération de brome, qui sature le Δ_3-chromène restant en donnant le dibromochromanne. L'huile-mère de ce composé, traitée par C_2H_5ONa, noircit rapidement, sans que l'on puisse isoler de produit défini.

Le dibromo-3-4 chromanne, opposé à la potasse en poudre, perd BrH et donne le bromo-3 Δ_3-chromène. Ce composé est également obtenu lorsque l'on traite le même bromure par l'éthylate de sodium, mais il est alors accompagné de bromo-3 éthoxy-4 chromanne, dont la décomposition suivant la méthode générale exposée plus haut doit engendrer le bromo-3 chromène. Mais, en raison de la présence d'un atome de brome sur le carbone-3, cette décomposition est moins facile, et le dérivé éthoxylé peut être isolé convenablement. Il n'est pas exclu, d'ailleurs, que cet isolement facile ne soit dû à une isomé-

rie du type cyclanique, le bromo-3 éthoxy-4 chromanne pouvant exister sous les deux structures :



La perte de C_2H_5OH pourrait se faire pour une structure cis (H et OC_2H_5 en trans), comme c'est le cas pour la déshydratation des cyclanols α-substitués ([42]).

Toutefois, ces composés n'ont pas été étudiés à ce point de vue.

Synthèse de chromènes 4-substitués. — La synthèse de Δ_3-chromènes substitués en -4, par la méthode au N-bromosuccinimide, est pénible et les rendements sont très faibles. Comme on part de chromannes substitués en -4, eux-mêmes faits par synthèse magnésienne sur le bromo-4 chromanne, cette réaction ne peut guère être considérée que comme un mode de formation. Il est plus simple alors de faire agir les magnésiens sur la chromanone-4. Cette méthode n'est pas nouvelle : Löwenbein ([43]) a fait ainsi le phényl-4 flavène, et v. Auwers et Krollpfeiffer ([44]) le diméthyl-4-6 Δ_3-chromène. Le premier temps de la réaction est la formation d'un chromanol-4, qui se déshydrate en chromène. La chromanone a été obtenue suivant Powell ([45]) par condensation de l'acrylonitrile avec le phénol, hydrolyse du nitrile obtenu en acide β-phénoxypropionique, et cyclisation de celui-ci par P_2O_5.

A partir de la chromanone, on a fait la synthèse des éthyl-4 et phényl-4 Δ_3-chromènes, qui n'avaient pas encore été décrits, à notre connaissance.

Partie expérimentale.

Passage du chromanne au Δ_3-chromène. — 1° *Essai de déshydrogénation.* — 0,25 mole de chromanne est chauffée avec 8 g de soufre. A 190°, on note un départ régulier de SH_2. Par refroidissement, on obtient une gomme dont un long entraînement à la vapeur ne permet d'extraire qu'un peu de chromanne.

Le sélénium donne un résultat identique.

([42]) Vavon et Barbier, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 567.
([43]) Löwenbein, *Ber. chem. Gesells.*, 1924, **57**, 1517.
([44]) V. Auwers et Krollpfeiffer, *Ber. chem. Gesells.*, 1914, **47**, 2791.
([45]) Powell, *Amer. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 2708.

2° *Traitement du bromo-4 chromanne.* — Le bromochromanne, traité par la diéthylamine, donne un peu de chromène, à côté du diéthylaminochromanne prépondérant.

— Mais la préparation du chromène consiste à passer par l'éthoxychromanne. On fait tomber goutte à goutte, et en refroidissant, le produit brut de bromuration du chromanne dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium, correspondant à un excès de 20 à 30 p. 100 par rapport au bromure. La réaction est immédiate; on la termine par un léger reflux de l'alcool. On chasse ensuite le solvant, reprend par l'eau, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de soude. Par une distillation rapide, au premier tour, on obtient une fraction principale : E_{15} : 120°-130°, qui contient l'éthoxy-4 chromanne.

A la rectification lente, ce composé distille mal sous le vide de la trompe. On peut avoir le produit assez pur par distillation sous vide plus poussé. On a ainsi l'

Ethoxy-4 chromanne $C_{11}H_{14}O_2$:

$E_{0,4}$: 93°-94° ; d_4^{15} : 1,081 ; n_D^{15} 1,5340. R. M. obs. 51,15 ; calc. 50,49.

Soumis à une distillation lente sous vide moyen, il se décompose ; cette décomposition est très nette à 185° sous la pression atmosphérique, et on recueille de l'éthanol, caractérisé par son 3-5-dinitrobenzoate F. 92°.

Le résidu, distillé sous vide, passe alors à 91°-93° sous 15 mm ; c'est le Δ_3-chromène cherché. Pratiquement, pour préparer ce chromène, il n'est pas nécessaire d'isoler parfaitement l'éthoxychromanne intermédiaire : on élimine dans une première distillation les têtes, qui contiennent un peu de chromanne, jusque 110°/15 mm, et les queues (bromo-6) à partir de 130°/15 mm. On décompose ensuite la fraction intermédiaire par distillation lente sous vide moyen, et l'on rectifie soigneusement. On obtient ainsi le

Δ_3-*chromène* C_9H_8O :

E_{15} : 92°-92°5 ; E_{13} : 91° ; d_4^{16} 1,0993 ; n_D^{16} 1,5923. R. M. obs. 40,65 ; calc. 39,14. Parachor obs. 307,2 ; calc. 305,0.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,14 ; 81,19 ; H, 6,00 ; 6,14. — Calc.C, 81,80 ; H, 6,06.

Spectre Raman. — 381 (1), 460 (1), 508 (2), 733 (2), 759 (0), 785 (0), 1028 (2), 1152 (1), 1231 (4), 1274 (0), 1307 (1), 1373 (1), 1393 (0), 1455 (2), 1488 (0), 1575 (3), 1608 (4), 1640 (4).

Fixe instantanément le brome dans CCl_4 pour donner le

Dibromo-3-4 chromanne $C_9H_8OBr_2$. — F. : 124°-124°5 (CCl_4).

Ce composé est instable et les résultats analytiques ne sont pas parfaits.

Anal. : Tr. p. 100 : Br, 53,34 ; 53,37. — Calc. : Br, 55,2,

ce qui indique déjà une perte de BrH.

Propriétés chimiques du chromène. — *Action du brome.* — Il y a formation du dibromure décrit ci-dessus, cristaux incolores, solubles dans le benzène, l'alcool, insolubles dans l'éther de pétrole.

— *Action de l'acide bromhydrique.* — On fait barboter le gaz BrH sec dans une solution de chromène dans l'éther anhydre, à 0°, jusque poids constant. L'excès d'hydracide est éliminé par passage sous vide, et le produit brut, opposé à la diéthylamine, conduit au diéthylamino-4 chromanne, identifié par son picrate F. 121° (mélange).

— *Hydrogénation.* — 11 g. de chromène, dissous dans 50 cm^3 d'alcool, ont fixé les 1 750 cm^3 d'hydrogène requis en 3 heures, à 15° C et sous la pression atmosphérique, en présence de Ni Raney. Le chromanne est obtenu quantitativement.

— *Action du N-bromosuccinimide.* — La réaction, brutale, démarre dès 50° et porte le tétrachlorure de carbone à l'ébullition. Il est prudent de n'introduire le succinimide que par petites portions. La réaction terminée, après filtration et départ du solvant, on isole uniquement le dibromo-3-4 chromanne.

Propriétés du dibromo-3-4 chromanne. — *Action de la potasse en poudre.* — Le dibromure, traité par 1,5 fois la quantité théorique de HOK, à reflux de l'éther, donne le

Bromo-3 Δ_3-chromène C_9H_7OBr. — E_{10} : 118°-120°.

— *Action de la potasse alcoolique ou de l'éthylate de sodium.* — Dans les deux cas, il y a précipitation de BrNa ou BrK, et on isole, à côté du bromochromène précédent, le

Bromo-3 éthoxy-4 Δ_3-chromène $C_{11}H_{13}O_2Br$:

E_{10} : 130°5 ; $d_4^{12,5}$ 1,5155 ; $n_\alpha^{2,5}$ 1,6005. R. M. obs. 58,06 ; calc. 58,25.

Synthèse de chromènes substitués en -6 ou en -2. — La bromuration des chromannes substitués en -6 ou -2 permet de passer aisément aux chromènes correspondants, par la méthode décrite. La décomposition de l'éthoxychromanne en chromène est encore plus facile, et l'on obtient de ce fait, en tête de distillation, un mélange du chromanne et du chromène difficiles à séparer : le rendement en chromène pur, qui était de l'ordre de 70 p. 100 dans le cas du représentant le plus simple, tombe alors à 50-60 p. 100. Ont été préparés :

Méthyl-6 Δ_3-chromène $C_{10}H_{10}O$:

E_{11} : 104° ; d_4^{16} : 1,0602 ; n_D^{16} : 1,5691. R. M. obs. 45,12 ; calc. 43,76.

Dibromure 3-4 F : 84°, aussi instable que le dibromo-3-4 chromanne.

Anal. : Tr. p. 100 : Br, 51,05 ; 51,07. — Calc. : Br, 52,6.

Chloro-6 Δ_3-*chromène* C_9H_7OCl :

$E_{14,5}$: 120° ; d_4^{17} : 1,245 ; n_D^{17} : 1,5976. R. M. obs. 45,60 ; calc. : 44,00.
Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 21,12 ; 21,21. — Calc. : Cl, 21,35.

Bromo-6 Δ_3-*chromène* C_9H_7OBr :

E_{14} : 136° ; d_4^{16} : 1,5235 ; n_D^{16} : 1,6105. R. M. obs. 48,05 ; calc. 46,90.
Anal. : Tr. p. 100 : Br, 37,35 ; 37,40. — Calc. : Br, 37,97.

Di-n-*butyl-2-2* Δ_3-*chromène* $C_{17}H_{24}O$:

$E_{13,5}$: 163°-164° ; d_4^{17} : 0,9627 ; n_D^{17} : 1,5138. R. M. obs. 76,28 ; calc. 76,10.

Ces constantes sont en accord avec celles qu'indiquent Smith et Ruoff (30), qui ont préparé ce chromène en condensant la coumarine avec le bromure de butylmagnésium. L'éthoxychromanne est ici particulièrement fragile.

Synthèse de chromènes substitués en -4. — L'action du N-bromosuccinimide sur l'éthyl-4-chromanne est violente, mais après traitement habituel du produit de bromuration par l'éthylate de sodium, on obtient seulement, à partir de 15 *g* de produit, 1 g distillant à 118°-123°/15 mm : rendement : 6 à 8 p. 100.

Les chromènes substitués en -4 sont avantageusement préparés à partir de la chromanone-4, à laquelle on oppose deux fois la quantité théorique de magnésien, à — 10°. Après réaction, le complexe, décomposé par la glace et le chlorure d'ammonium, fournit le carbinol, qui perd lui-même spontanément une molécule d'eau par simple distillation, en donnant le chromène attendu. Ont été ainsi préparés les composés :

Ethyl-4 Δ_3-*chromène* $C_{11}H_{12}O$:

E_{13} : 121° ; $d_4^{20,5}$: 1,064 ; $n_D^{20,5}$: 1,5776. R. M. obs. 49,85 ; calc. 48,38.

Phényl-4 Δ_3-*chromène* $C_{15}H_{12}O$:

$E_{0,6}$: 137°-138° ; $d_4^{21,5}$: 1,1408 ; $n_D^{21,5}$: 1,6342. R. M. obs. 65,21 ; calc. 63,25.

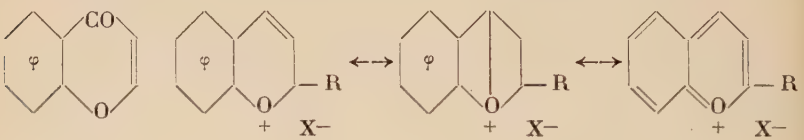
Ce chromène, en présence de Ni Raney, fixe H_2 à 100° sous 150 atmosphères, alors qu'il n'y a pas d'action à froid et à la pression ordinaire. Le phényl-4 chromanne obtenu a été identifié par ses constantes physiques.

DEUXIÈME PARTIE

ESSAIS DE PRÉPARATION DU Δ_2-CHROMÈNE

PARTIE THÉORIQUE

Les Δ_2-chromènes sont encore moins représentés dans la littérature que leurs isomères Δ_3, et il n'existe d'ailleurs pas, semble-t-il, de méthode générale pour les préparer. Les composés voisins les mieux connus sont les chromones (I), assez facilement accessibles par des réactions comme celles de Kostanecki-Robinson ([46]) ou de Simonis ([47]). L'action des organomagnésiens sur ces chromones donne bien des chroménols-4, que l'on peut transformer en sels de benzopyrilium par les acides. Mais on n'a pas reporté, jusqu'ici, de transformations de sels de benzopyrilium en chromènes correspondants. De plus, que l'on parte d'un Δ_2 ou d'un Δ_3-chromène, on aboutit au même sel, les formes ionisées étant en résonance.



(I)

Pour l'obtention du simple Δ_2-chromène, nous avons essayé de réaliser un agrandissement de cycle, identique à celui qui a permis à R. Paul ([48]) d'obtenir le dihydropyranne, par déshydratation de l'alcool tétrahydrofurfurylique.

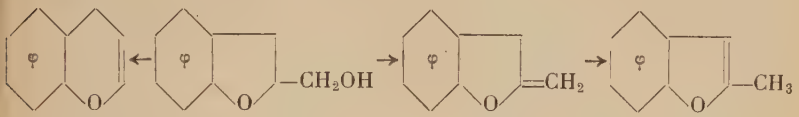
On pouvait espérer obtenir Δ_2-chromène de façon analogue, en partant de l'hydroxyméthyl-2 coumaranne, dont la préparation a été décrite par R. Paul et H. Normant ([49]) : l'action de la chlorourée sur l'acétate de l'*o*-allylphénol conduit à l'*o*-acétoxyphényl-1 hydroxy-2 chloro-3 propane, que la potasse cyclise en alcool dihydrofurannique, et non en chromanol-3 isomère.

Nous avons utilisé, soit l'alumine activée « 14 mailles », soit l'alumine précipitée de l'aluminate de sodium par CO_2, comme catalyseur de déshydratation. Ces deux alumines se sont montrées d'activité comparable.

([46]) Ziegler, Fries et Salzer, *Ann. der Chem.*, 1925, **448**, 249.
([47]) Petschek et Simonis, *Ber. chem. Gesells*, 1913, **46**, 2014.
([48]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1933 [4], **53**, 1489.
([49]) R. Paul et H. Normant, *C. R. Ac. Sc.*, 1945, **220**, 919.

Le produit était admis dans le tube à catalyse, chauffé vers 350°-400°, à raison de 30 à 50 g par heure. Le mélange recueilli contient, outre le phénol provenant d'un léger cracking, et l'alcool de départ récupéré, facilement isolables, respectivement, par lavage à la soude et distillation, une fraction légère, E_{10} 75°-85°, qui doit contenir le produit de déshydratation de l'alcool.

Les deux produits auxquels on peut s'attendre sont le Δ_2-chromène (I) et son isomère furannique, la méthyl-2 coumarone (II), plutôt que le méthylène-2 coumaranne (III) : en effet, A. Gabert et H. Normant ([40]) ont préparé la méthylcoumarone à partir du bromométhyl-2 coumaranne pur, cristallisé, qu'ils traitent par la potasse : le composé méthylénique se réarrange en méthyl-2 benzofuranne isomère.



(I) (III) (II)

Cette instabilité des composés méthyléniques a été plusieurs fois signalée ; ainsi, Paul et Tchelitcheff ([50]) ont montré que le méthényl-2 tétrahydrofuranne se transforme en méthyl-2 dihydro-3-4 furanne à l'ébullition.

La résolution de la fraction légère de catalyse en produits définis est fort pénible par distillation. On peut toutefois montrer qu'elle contient deux composés en quantité comparable. Les constantes physiques en sont voisines, et, s'il est possible d'obtenir des fractions bien enrichies en l'un ou l'autre des constituants, une séparation rigoureuse n'a pu être réalisée, en raison de la quantité de matière dont nous disposions.

L'étude de ces fractions, et la comparaison avec un échantillon authentique de méthyl-2 coumarone, obligeamment fourni par M. Normant, a cependant permis de reconnaître que l'on a affaire à un mélange initial de ce composé et de Δ_2-chromène, et ainsi d'établir la réalité de l'existence de ce nouveau chromène.

Elle repose sur les observations :

— La fraction E_{10} 78°-80° possède des constantes physiques assez différentes de celles de la méthylcoumarone. Elle contient un produit non saturé, et elle présente une réfraction moléculaire expérimentale de 39,50, tandis que la valeur calculée pour un chromène est 39,14, qui exclut la conjugaison des doubles liaisons, en admettant que le produit étudié soit sensiblement pur.

([50]) Paul et Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, **1950**, 521.

— On relève dans les spectres Raman, reportés dans la partie expérimentale, des différences notables, très nettes dans la région des fréquences éthyléniques : alors que la raie C=C de la méthylcoumarone se trouve abaissée à 1 615 cm^{-1} par la conjugaison avec le noyau benzénique, on trouve dans le spectre attribuable au Δ_2-chromène les raies 1 640 et 1 669 cm^{-1}. Ce dédoublement est d'ailleurs curieux.

— Au contact de l'oxygène de l'air, il se produit une rapide résinification que l'on n'observe pas avec l'isomère furannique.

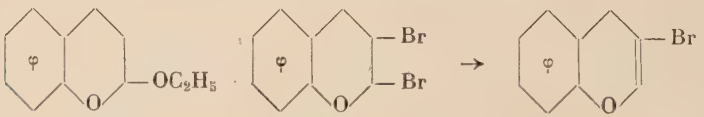
— L'hydrogénation sur Ni Raney se fait à la température et la pression ordinaires ; elle conduit au chromanne, caractérisé par son dérivé acétylé.

— Agité avec une solution de Cl_2Hg et de CH_3COOK, suivant la technique de Paul ([51]), le produit donne un dérivé chloromercurique, alors que la méthylcoumarone n'en donne pas. Le chloromercuri-2 chromène (I) est aisément hydrolysé, en milieu chlorhydrique, en un composé dont les constantes et les réactions sont en accord avec la structure du chromanol-2 (II) : produit visqueux, incolore, contenant un H mobile, et qui, en tant qu'hémiacétal, correspondant à la forme cyclique de l'aldéhyde-phénol (III), fournit une phénylhydrazone bien cristallisée.

(I) (II) (III)

Le Δ_2-chromène peut être considéré comme un oxyde vinylique. Effectivement, par ébullition avec l'éthanol et une goutte de ClH, on obtient (Rdt 50 p. 100) l'acétal (A), éthoxy-2 chromanne, stable.

— Enfin, le Δ_2-chromène fixa aisément le brome, pour donner le dibromo-2-3 chromanne, instable, mais dont la solution éthérée réagit avec l'éthylate de sodium pour conduire à un produit qui est vraisemblablement le bromo-3 Δ_2-chromène (C).



(A) (B)

En conclusion, même s'il n'est pas certain que le Δ_2-chromène ait été isolé à l'état de grande pureté, son existence semble établie de façon satisfaisante.

([51]) Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 2233.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation de l'hydroxyméthyl-2 coumaranne.

Cet alcool est préparé suivant Paul et Normant ([49]). A une molécule de chlorourée, préparée selon Detoeuf ([52]), on ajoute peu à peu, à 5°-10°, une molécule d'acétate de l'*o*-allylphénol. On agite encore 3 heures, et laisse revenir à la température ambiante. On ajoute de l'éther, décante la couche organique, neutralise par le bicarbonate de sodium en poudre, sèche et chasse l'éther. La chlorhydrine brute ainsi obtenue est traitée par la quantité théorique de soude à 25 p. 100. Il y a échauffement, on termine la réaction au bain-marie bouillant.

A la distillation, on isole d'abord 36 g de chlorométhyl-2 coumaranne, E_{13} : 119°, rendement 21 p. 100, puis 45 g de l'alcool cherché, E_{13} : 140°, rendement 30 p. 100. Il y a 32 g de résidu.

Une variante de la préparation consiste à désacétyler la chlorhydrine brute par le méthanol contenant 1 p. 100 de ClH, en prenant 5 moles d'alcool pour 1 de chlorhydrine. On recueille, par distillation, la quantité théorique d'acétate de méthyle, puis l'alcool en excès. Le résidu est versé, avec son volume d'éther, sur 100 g de potasse en poudre. Après 20 heures de reflux, on ajoute de l'eau, sépare la couche organique et distille. On obtient, après un peu de méthyl coumarone, 15 g de chlorométhylcoumaranne et 50 g de l'alcool : rendement 33 p. 100. En raison des manipulations plus nombreuses, cette méthode ne semble pas plus avantageuse que la première.

L'hydroxyméthylcoumaranne a les constantes :

E_{11} : 137° ; d_4^{16} 1,824 ; n_D^{16} 1,5623, en accord avec celles qu'indiquent R. Paul et H. Normant.

Déshydratation catalytique de l'hydroxyméthyl-2-coumaranne.

On fait passer lentement l'alcool, introduit goutte à goutte, dans le tube à catalyse garni d'alumine, en même temps qu'un léger courant d'azote. La température du four est 350°-400°.

Le produit recueilli est lavé à la soude à 20 p. 100 et séché ; les phénols sont régénérés de leur solution sodique.

A la distillation, on isole, à partir de 100 g d'alcool :

— Dans les produits neutres (64 g) : 25 g d'une fraction E_{11} : 75°-85°

([52]) Detoeuf, *Bull. Soc. Chim.*, 1922 [4], **31**, 102, 169.

et 25 g du produit initial, avec 8 g de résidu, le reste constituant les fractions intermédiaires.

— Les produits solubles dans la soude sont : du phénol ordinaire (4 g) et du produit de départ entraîné (8 g), avec 4 g de résidu.

La fraction neutre E_{11} : 75°-85° est très difficile à scinder en ses deux constituants, méthyl-2-coumarone et Δ_2-chromène, que révèle la spectrographie Raman.

Après plusieurs tours de distillation, on peut isoler deux fractions E_{10} : 75°-77° et E_{10} : 78°-80°. De la seconde, on a pu prendre un cœur, qui doit être le chromène assez pur, et présente les constantes :

Δ_2-*chromène* C_9H_8O :

E_9 : 77°; $d_4^{12,5}$: 1,0732; $n_D^{12,5}$: 1,5641. R. M. obs. 39,50; calc. 39,14.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,88; 81,63; H, 6,34. — Calc. : C, 81,80; H. 6,06.

L'analyse ne permet pas de faire la discrimination avec la méthyl-2 coumarone isomère. Pour celle-ci, préparée par A. Gabert et H. Normant ([40]) on a : E_{14} : 79°; d_4^{19} 1,0578; n_D^{19} 1,5630; R. M. obs. 40,53; calc. 39,14, exaltation due à la conjugaison, que l'on ne trouve pas pour le Δ_2-chromène.

Propriété du Δ_2-chromène.

a) *Hydrogénation.* — En présence de Ni Raney, le composé fixe H_2 à la pression et la température ordinaires. Le chromanne est obtenu presque quantitativement.

b) *Formation de dérivé chloromercurique.* — Agité avec une solution de Cl_2Hg et de CH_3COOK, le chromène donne un précipité blanc de *chloromercuri-2* Δ_2-*chromène* F : 141° (alcool à 50 p. 100), en quelques heures. La méthyl-2 coumarone donne seulement un louche après 2 jours d'agitation.

c) *Hydrolyse du chloromercuri-2 chromène.* — Le composé est agité pendant 12 heures, à 50°, avec ClH 2,5 N. Après refroidissement, on extrait la liqueur trouble à l'éther, lave la couche organique au bicarbonate et sèche. A la distillation on peut isoler le

Chromanol-2 $C_9H_{10}O_2$:

$E_{12,5}$: 139°; dinitro-2-4 phénylhydrazone F : 185° (alcool).

Anal. : Tr. p. 100 ; N, 16,74; 16,91. — Calc. : N, 16,96.

d) *Fixation d'alcool.* — En tant qu'oxyde vinylique, le Δ_2-chromène fixe les éléments de l'alcool par ébullition avec deux fois son volume d'éthanol et une goutte de ClH concentré, pendant 12 heures.

Après neutralisation par le bicarbonate, on distille et obtient l'

Ethoxy-2 chromanne $C_{11}H_{14}O_2$:

E_{12} : 111°5-112°; $d_4^{22,5}$: 1,0602; $n_D^{22,5}$: 1,5208. R. M. obs. 51,10; calc. 50,5. Liquide incolore, d'odeur agréable. Rendement 50 p. 100.

e) *Action du brome.* — Le chromène fixe instantanément le brome, mais le dibromo-2-3 chromanne n'a pu être isolé : l'évaporation de sa solution dans CCl_4 donne des cristaux jaunâtres, enrobés d'un sirop, et le tout noircit en quelques heures, avant dessiccation complète. La solution éthérée de ce dibromure, préparée par addition de brome, jusqu'à coloration rose, à une solution de chromène à 0°, réagit vivement avec l'éthylate de sodium. Après traitement habituel, on isole au second tour de distillation le

Bromo-3 Δ_2*-chromène* C_9H_7OBr :

E_{13} : 119°; n_D^{23} : 1,557.

Ces constantes sont approximatives, car nous avions très peu de produit, dont une partie importante se résinifie à chaque distillation. Le produit est éthylénique et contient du brome.

f) *Spectres Raman.* — 1° *Fraction* : E_{11} : *78°-80°, riche en chromène* :
271 (0), 477 (1), 489 (1), 517 (1), 612 (3), 657 (1), 734 (3), 760 (1), 793 (0), 816 (2), 1010 (2), 1028 (1), 1046 (1), 1105 (1), 1148 (1), 1197 (2), 1226 (1), 1248 (4), 1268 (1), 1302 (1), 1341 (1), 1387 (0), 1436 (2), 1533 (1), 1615 (4), 1640 (2), 1669 (2).

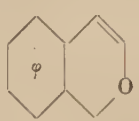
2° *Méthylcoumarone pure* : 489, 612, 657, 816, 1010, 1105, 1248, 1302, 1341, 1615.

TROISIÈME PARTIE

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DE L'ISOCHROMANNE

PARTIE THÉORIQUE

Après avoir fait la synthèse des deux chromènes, nous avons cherché s'il était possible de réaliser celle de l'isochromène (I), composé dans lequel l'oxygène du cycle pyrannique n'est plus contigu au noyau benzénique, à partir de l'isochromanne (II), et en appliquant la méthode qui avait réussi pour le Δ_3-chromène.



(I)

(II)

Il faut évidemment savoir comment se fixe l'atome de brome apporté par le N-bromosuccinimide sur l'isochromanne. Nous avons soumis ce composé à l'action du bromosuccinmide dans l'espoir qu'une bromuration en -4 permettrait, par l'application de la méthode précédente, de créer la liaison éthylénique. Cependant, les polarités induites par le noyau benzénique et le pont oxydique laissaient prévoir une substitution plus probable en position -1. L'expérience a vérifié cette façon de voir. Il a donc été impossible d'atteindre l'isochromène, mais nous avons pu passer, dans cette série, à divers composés intéressants.

L'isochromanne lui-même a été jusqu'ici fort peu mentionné dans la littérature, et il nous a semblé utile d'apporter une contribution à son étude. Il est d'ailleurs curieux de constater que celle-ci soit si peu avancée, eu égard à la facile préparation de ce corps. Cette préparation, décrite dans un brevet allemand ([53]), utilise la cyclisation de l'oxyde de phényléthyle et de chlorométhyle, lui-même préparé par chlorométhylation de l'alcool phényléthylique primaire, suivant Sabetay et Schwing ([54]). Le mode de préparation uiilisé, décrit dans la partie expérimentale, nous a permis, en n'isolant pas l'éther chlorométhylique intermédiaire, d'avoir des rendements supérieurs à ceux du brevet allemand, et atteignant toujours 90 p. 100.

Etude de l'isochromanne.

Pour comparer les comportements de l'isochromanne et du chromanne, nous avons étudié principalement l'halogénation et l'hydrogénolyse.

Soumis à l'action du chlore gazeux, à -5,0°, l'isochromanne donne un chloroisochromanne, difficilement isolable à l'état de pureté, mais que l'on peut utiliser brut pour les emplois ultérieurs. Au contraire du chromanne, il ne se forme pas, à froid tout au moins, de dérivés polychlorés. Ce composé chloré réagit avec la plus grande facilité ; cette mobilité de l'halogène est compatible avec les positions -1, -3 et -4, en α du noyau benzénique ou de l'oxygène pontal. Ainsi, la double décomposition avec l'éthylate de sodium est immédiate, et le dérivé obtenu parfaitement isolable.

Le N-bromosuccinimide, à l'ébullition de CCl_4, réagit avec une violence telle qu'il est nécessaire de n'introduire celui-ci que par petites portions, et de modérer la réaction. Le dérivé bromé obtenu, utilisé brut, donne avec l'éthylate de sodium le même éthoxyisochromanne que le chloré : ce résultat semble indiquer que l'halogène se

([53]) *D. R. P.*, 617.646 du 23 août 1935, I. G. Farben, A. G.
([54]) Paul et Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 521.

porte en -1, et exclut par là-même l'espoir de passer à l'isochromène par perte des éléments de l'éthanol. La position de l'halogène est confirmée par le fait suivant : Siegel et Coburn ([55]) ont fait des isochromannes substitués, par déshydratation de glycols homophtaliques, et obtiennent en particulier un phényl-3 isochromanne, ou la place du substituant ne fait pas de doute ; son point de fusion 114°-115° le différencie du dérivé que nous avons obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur le chloroisochromanne, F : 87°, et qui est donc phénylé en -1.

Le chlore gazeux et le N-bromosuccinimide effectuant les substitutions sur le même carbone, il est naturellement plus commode d'utiliser le chlore, surtout que la mobilité en est amplement suffisante pour les réactions ultérieures. Avec l'un ou l'autre des agents d'halogénation, il n'a jamais été obtenu de dérivé substitué dans le noyau benzénique.

Le chloro-1 isochromanne, par réaction avec les alcoolates, les magnésiens, la diéthylamine, a conduit à un certain nombre de dérivés décrits dans la partie expérimentale. L'halogène est assez mobile pour réagir avec le cyanure cuivreux ou l'acétate de potassium acétique.

En présence de Ni Raney, à chaud et sous pression, l'isochromanne subit péniblement l'hydrogénolyse ; celle-ci se fait avec une difficulté comparable à l'hydrogénation du noyau benzénique : on isole, en effet, à part l'isochromanne inaltéré, à la fois de l'*o*-tolyl-éthanol (I, R = H), et du tétrahydroisochromanne (II).

(I) a été identifié par ses constantes, en accord avec celles publiées par Shoesmith et Connor ([56]), et Kling ([57]).

L'hydrogénolyse des éthyl-1 et phényl-1 isochromanne est plus facile, et on obtient des alcools phényléthyliques *o*-substitués, (I, R = C_2H_5 ou C_6H_5), sans qu'il y ait hydrogénation du noyau aromatique.

(I) (II)

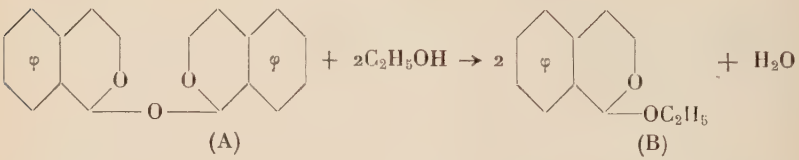
Signalons également que l'isochromanne résiste à la pyrolyse à 450°-500° : on observe seulement un léger cracking. L'isochromanne est donc un composé très stable.

([55]) Siegel et Coburn, *Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5494.
([56]) Shoesmith et Connor, *Journ. Chem. Soc. London*, **1927**, 1270.
([57]) Kling, *Centr.*, 1908, **11**, 1863.

Un caractère commun aux dérivés halogénés, alcoxylés ou acylés de l'isochromanne, en position -1, est leur fragilité en présence d'humidité. Ainsi, le chloroisochromanne, à l'air, se recouvre d'une pellicule blanche en même temps qu'il perd ClH. Cette hydrolyse est effectuée au mieux en agitant le dérivé chloré ou l'acétine, avec de l'eau, une lessive de soude ou une suspension de $(OH)_2Pb$, et, pour le dérivé éthoxylé, avec ClH au 1/2. Dans tous les cas, on obtient un même produit qui, recristallisé dans le mélange (éther de pétrole + benzène ou dioxanne), fond à 137°.

Il a pu être établi que ce composé est l'acétal symétrique (A). En effet, il colore lentement le réactif de Schiff, il fournit très aisément une dinitrophénylhydrazone, toujours la même, que l'on parte d'un dérivé alcoxylé ou du produit d'hydrolyse lui-même. Par contre, les essais de formation de benzoate ont échoué, ce qui exclut la possibilité d'un hydroxyle libre, donc de l'ouverture du cycle de l'isochromanne, et même de l'isochromanol formé dans le premier temps de la réaction : celui-ci, ayant une structure d'hémiacétal cyclique, se transforme immédiatement en acétal symétrique,

La structure (A) est encore confirmée par l'analyse et la cryoscopie. Si l'on essaye de recristalliser (A) dans l'alcool, il est impossible d'obtenir des cristaux, même par évaporation sous vide ; la distillation du liquide résiduel montre qu'il s'est formé l'éthoxy-1 isochromanne (B), c'est-à-dire l'acétal mixte.



(A) (B)

Inversement, on revient au produit de départ (A) après contact de (B) avec un excès d'eau légèrement acide. Ceci rappelle les résultats obtenus par H. Normant ([58]) dans l'hydrolyse du dichloro-2-3 tétrahydrofuranne, qui conduit à l'acétal furannique symétrique.

Oxydation de l'isochromanne : alors que les essais d'oxydation du chromanne par l'anhydride sélénieux ont échoué, on transforme aisément l'isochromanne en dihydroisocoumarine (homophtalide, isochromanone-1), avec un rendement supérieur à 74 p. 100. Dans cette réaction, c'est donc encore la position -1 qui est affectée.

([58]) H. Normant, *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **226**, 185.

Essais d'obtention de l'isochromène.

a) *Déshydrogénation.* — Pour passer de l'isochromanne à l'isochromène, on pouvait essayer la déshydrogénation. Le soufre, à 150°, donne effectivement un dégagement de SH_2, mais on n'a pu isoler de produit défini.

b) *Pyrolyse des éthoxy- et butoxy-1 isochromanne.* — Ces composés, relativement stables, distillent sans décomposition. La place du groupement alcoxy, en -1, est cause de cette stabilité, bien plus grande que celle des éthoxy-4 chromannes précédemment étudiés. Néanmoins, la pyrolyse sur coton de verre, à 500°, donne un mélange assez complexe dans lequel on a pu caractériser le formol, l'éthanol ou le butanol suivant le cas, et l'éthylbenzène. Il contient en outre un produit bouillant à 101°-102°/16 mm, dont la purification est laborieuse car, à chaque distillation, une partie importante de ce produit se résinifie. Cette polymérisation se produit déjà à froid, en quelques heures, même en atmosphère d'azote.

Ce composé est, fort vraisemblablement, l'*o*-vinylbenzaldéhyde, forme ouverte isomère de l'isochromène. En effet, les essais faits sur le produit fraîchement distillé permettent d'en reconnaître le caractère aldéhydique et éthylénique. L'analyse de la dinitrophénylhydrazone correspond à la formule proposée, et par ailleurs l'hydrogénation, sur Ni Raney, est d'une facilité extrême à froid ; elle conduit à un aldéhyde, dont le point d'ébullition est identique à celui qu'indiquent Mayer et English ([59]) pour l'*o*-éthylbenzaldéhyde, et que l'oxydation par l'oxyde d'argent transforme en acide *o*-éthylbenzoïque également connu ([60]). La polymérisation de l'*o*-vinylbenzaldéhyde n'a rien d'étonnant. Ce composé ne semble pas avoir été décrit.

Il est difficile de préciser le mécanisme de la réaction de pyrolyse des alcoylisochromannes, dans les conditions où elle a été faite. On peut toutefois remarquer que les positions -1, -3 et -4 possèdent des hydrogènes mobiles, par suite de l'induction du noyau ou de l'oxygène. Il n'est pas exclu, alors, que l'alcoxyle ne puisse s'éliminer avec un H, en même temps que l'hétérocycle s'ouvre entre les positions 2 et 3.

L'isochromanne lui-même résiste à la pyrolyse dans ces conditions.

c) *Décomposition de l'acétoxyl-1 isochromanne.* — Le chauffage de ce composé, à la température de décomposition, n'a donné que quelques gouttes d'un produit passant entre 95° et 108° sous 16 mm, et qui présente les caractères du vinylbenzaldéhyde précédent.

([59]) Mayer et English, *Ann. der Chem.*, 1919, **417**, 74.
([60]) Zincke et Fröhlich, *Ber. chem. Gesells.*, 1887, **20**, 2056.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation de l'isochromanne.

Dans un ballon tricol de 500 cm³, muni d'un agitateur et de tubes d'arrivée et de sortie de gaz, on place 230 g d'alcool phényléthylique primaire commercial, et 70 g de trioxyméthylène, ce qui correspond à un excès de 25 p. 100. On fait arriver dans la suspension un rapide courant de ClH, jusqu'à fin de l'absorption, en refroidissant extérieurement par la glace. A ce moment, malgré le bain réfrigérant, la température est montée à + 10°, deux couches se sont formées, la couche inférieure étant une solution saturée de ClH. On transvase le tout dans un ballon de 1 litre, on ajoute encore 300 cm³ d'une solution commerciale de ClH, et place l'ensemble sur une secoueuse verticale. Il se produit un échauffement qui porte la température à 45°-50°, en même temps qu'il se dégage beaucoup de ClH. Quand la masse est revenue à la température ordinaire, on ajoute un volume égal d'eau, et un volume d'éther : la séparation est franche et rapide. La couche organique est lavée au bicarbonate et séchée. Après avoir maintenu sous vide un certain temps, un peu en dessous de la température d'ébullition, pour éliminer le trioxyméthylène, une seule rectification permet d'avoir l'isochromanne pur (225 g, Rdt 90 p. 100).

Isochromanne $C_9H_{10}O$:

$E_{11,5}$: 88° ; E_{13} : 91° ; $d_4^{17,5}$ 1,068 ; $n_D^{17,5}$ 1,5478. R. M. obs. 39,81 ; calc. 39,62.

Halogénation de l'isochromanne.

— *Action du chlore.* — On fait passer le chlore gazeux dans l'isochromanne refroidi à — 5°, jusque poids constant. Le produit est ensuite dégazé sous vide. On peut utiliser ce produit brut, presque incolore, pour les réactions ultérieures. La distillation s'accompagne de décomposition, avec perte de ClH. On n'a pu obtenir le *chloro-1 isochromanne* E_{12} 128° suffisamment pur pour en prendre les constantes.

— *Action du* N-*bromosuccinimide.* — La réaction est très violente : aussitôt la bromuration démarrée, il y a dégagement de brome et d'acide bromhydrique ; le produit formé est le *bromo-1 isochromanne*, non isolable par distillation, et qui donne les mêmes réactions que le chloro-1. Rendement presque quantitatif.

Synthèse d'isochromannes substitués.

Les réactions de double décomposition, effectuées soit avec le chloro-1 isochromanne, soit avec le bromo-1, ont permis d'atteindre les isochromannes substitués en -1 :

a) *Action de la diéthylamine.* — On fait tomber peu à peu le produit brut de chloruration de 0,1 mol. d'isochromanne sur 0,25 mol. de diéthylamine dans 50 cm³ de benzène. On termine la réaction par 1 heure de reflux. Par filtration, on récupère 12 g de chlorhydrate de diéthylamine. Les amines sont dissoutes dans ClH au 1/2, on lave à l'éther, et les libère ensuite par la soude, sèche et distille. On obtient 14 g de

Diéthylamino-1 isochromanne $C_{13}H_{19}ON$. Rendement 70 p. 100.

$E_{12,5}$: 128° ; d_4^2 1,088 ; n_D^{21} 1,5201. R. M. obs. 61,78 ; calc. 62,03.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,57 ; 75,37 ; H, 9,07 ; 9,23 ; N, 6,92 ; 6,95. — Calc. : C, 76,09 ; H, 9,26 ; N, 6,83. Oxalate acide F. 203°-204° (alcool).

b) *Action de l'éthylate ou du* n-*butylate de sodium.* — Avec ces alcoolates, en solution dans l'alcool correspondant, et employés en excès de 25 p. 100, le précipité de ClNa est immédiat. La réaction est plus nette avec le chloroisochromanne qu'avec le bromo, qui est vraisemblablement souillé d'un peu de produits d'ouverture de l'hétérocycle, non précisés. Après 4 heures de reflux, on isole, par traitement habituel, respectivement les composés :

Ethoxy-1 isochromanne $C_{11}H_{14}O_2$. Rendement 77 p. 100.

$E_{12,5}$: 117°-118° ; d_4^{22} 1,0645 ; n_D^{22} 1,5180. R. M. obs. 50,66 ; calc. 50,49.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,76 ; 73,59 ; H, 7,68 ; 7,82. — Calc. : C, 74,16 ; H, 7,86.

n-*Butoxy-1 isochromanne* $C_{13}H_{18}O_2$. Rendement 80 p. 100.

$E^{16,5}$: 150° ; d_4^{16} 1,027 ; n_D^{16} 1,5090. R. M. obs. 59,90 ; calc. 59,73;

c) *Action des magnésiens.* — Le rendement est bon quand on utilise 2,2 fois la quantité théorique de magnésien, à — 10° : de 70 à 80 p. 100. Avec seulement 1,5 fois la quantité théorique de magnésien, ce rendement tombe à 20 p. 100.

Ethyl-1 isochromanne $C_{11}H_{14}O$:

$E_{12,5}$: 102° ; d_4^{20} 1,0205 ; n_D^{20} 1,5293. R. M. obs. 48,98 ; calc. 48,85.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,19 ; 81,01 ; H, 8,57 ; 8,61. — Calc. : C, 81,48 ; H, 8,64.

Phényl-1 isochromanne $C_{15}H_{14}O$: F 87° (acétone ou alcool).

d) *Action du cyanure cuivreux.* — On chauffe à reflux, sous agitation, 0,2 mole de chloroisochromanne et 0,3 mole de $(CN)_2Cu_2$ dans 100 cm³ de benzène. Après 4 heures de reflux, on filtre et isole le

Cyano-1 isochromanne $C_{10}H_9ON$:

$E_{12,5}$: 145° ; d_4^{21} 1,1462 ; n_D^{21} 1,5431. R. M. obs. 43,74 ; calc. 43,98.

Liquide incolore, un peu visqueux. L'hydrolyse de ce nitrile par HOK alcoolique à l'ébullition donne l'amide,

Amido-1 isochromanne $C_{10}H_{11}O_2N$:
Cristaux incolores F. 151°-152° (alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,48 ; 67,40 ; H, 6,41 ; 6,32 ; N, 7,59 ; 7,74. — Calc. : C, 67,80 ; H, 6,21 ; N, 7,91.

e) *Hydrolyse du chloro-1 isochromanne.* — Le produit brut de chloruration est agité avec l'eau seule, une lessive de soude à 20 p. 100 ou une suspension de $(OH)_2Pb$ en excès. Dans tous les cas, cette hydrolyse est instantanée, avec notable échauffement. Le produit obtenu est recristallisé dans 1 partie de dioxanne pour 4 d'éther de pétrole. Ce même produit est obtenu par hydrolyse de l'éthoxy- ou de l'acétoxy-1 isochromanne. Cryoscopie dans le benzène, solvant pur F. 5°50, K = 4900. Pour c = 0,04. F. 4°81, d'où M = 290 ; c = 0,02. F. 5,12, d'où M = 285.

Oxyde d'isochromannyle $C_{18}H_{18}O_3$:

F. 137°-138°, $E_{0,7}$: 175°-178°. Ins. éther de pétrole, sol. éther.
Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,46 ; 76,42 ; H, 6,47 ; 6,40. — Calc. : 76,70 ; H, 6,41.

f) *Action de l'acétate de potassium.* — On chauffe à reflux 0,2 mole de chloroisochromanne, 0,22 mole d'acétate de potassium fondu, pulvérisé, et 50 cm³ d'acide acétique anhydre, pendant 2 heures. Après refroidissement, on filtre, chasse l'acide acétique, reprend le sirop résiduel par l'éther anhydre, qui précipite encore de l'acétate de potassium, et filtre à nouveau. Par distillation, on obtient l'acétate du chromanol-1 :

Acétoxy-1 isochromanne $C_{11}H_{13}O_2$:

E_{15} : 150°. Rendement 85 p. 100.

L'indice et la densité n'ont pu être pris, la moindre trace d'humidité décomposant le produit.

Hydrogénolyse :

Passage aux alcools phényléthyliques O-substitués.

Sous 150 atm., à 200° et en présence de Ni Raney, 40 p. 100 de la quantité théorique d'hydrogène est absorbé en 24 heures. Après plusieurs tours de distillation, on isole les deux composés suivants :

Tétrahydroisochromanne $C_9H_{16}O$, liquide incolore, odeur camphrée :

$E_{12,5}$: 73° ; d_4^{24} 0,9665 ; n_D^{24} 1,4761. R. M. obs. 40,90 ; calc. 41,02.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,31 ; 77,49 ; H, 11,29 ; 11,47. — Calc. : C, 77,14 ; H, 11,42.

O-*tolyl-éthanol* (méthyl-1 (oxy-2' éthyl)-2 benzène) $C_9H_{12}O$:

E_{13} : 115° ; d_4^{21} 1,0066 ; n_D^{21} 1,5249. R. M. obs. 41,69 ; calc. 41,69.

Phényluréthanne F. 77°-77°5 (CCl_4 + éther de pétrole).

Shœsmith et Connor indiquent E_{13} 115°-116° ([56]). Kling ([57]) donne d_4^{18} 1,0095, n_D^{18} 1,5214.

De même, sous 200 atmosphères, à 200°, les éthyl-1 et phényl-1 isochromannes sont ouverts respectivement en :

O-*propylphényléthanol* (propyl-1 (oxy-2' éthyl)-2 benzène) $C_{11}H_{16}O$:

$E_{17,5}$: 140° ; d_4^{23} 0,9910 ; n_D^{23} 1,5232. R. M. obs. 50,57 ; calc. 50,93.

Phényluréthanne F. 68°-68°2 (CCl_4). Rendement 60 p. 100 pour l'hydrogénolyse.

O-*benzylphényléthanol* (benzyl-1 (oxy-2' éthyl)-2 benzène) $C_{15}H_{16}O$:

E_1 : 143°-143°5 ; d_4^{21} 1,0125 ; n_D^{21} 1,5390. R. M. obs. 65,60 ; calc. 65,80.

Phényluréthanne F. 83°-83°5 (CCl_4).

Oxydation de l'isochromanne. — On chauffe à reflux, pendant 12 heures, sous agitation, une solution de 0,2 mole d'isochromanne dans 50 cm³ de xylène, avec 0,2 mole d'anhydride sélénieux. L'eau formée est recueillie dans un séparateur placé entre le ballon et le réfrigérant. On laisse ensuite refroidir, filtre le sélénium, et par distillation on obtient la

Dihydroisocoumarine (isochromanone-1) $C_9H_8O_2$. Rendement 85 p. 100.

$E_{0,4}$: 112° ; $d_4^{18,5}$ 1,203 ; $n_D^{18,5}$ 1,5664. R. M. obs. 40,15 ; calc. 39,62.

Cette lactone ouvre le champ à de nouvelles synthèses, qui n'entrent pas cependant dans le cadre de ce travail, et seront reportées par ailleurs.

Essais d'obtention de l'isochromène.

a) *Déshydrogénation.* — On a chauffé 0,16 mole d'isochromanne et 0,16 mole de soufre à 180° pendant 2 heures. Il se dégage du SH_2, et la distillation permet de récupérer 8 g (40 p. 100) du produit de départ. Résidu : 15 g.

b) *Décomposition de l'acétoxy-1 isochromanne.* — 10 g de l'acétine sont chauffés en flamme nue ; la décomposition commence à 230°, et il distille 3 g d'acide acétique. Après refroidissement, on met sous vide et distille quelques gouttes E_{15} 95°-110°. Résidu : 6,5 g.

c) *Pyrolyse du butoxy et de l'éthoxy-1 isochromanne.* — Dans un tube garni de coton de verre et placé dans un four chauffé à 540°, on fait passer le composé à raison de 10 à 15 g par heure, sous courant d'azote. A la distillation, on trouve dans le produit recueilli :

— du formol, colorant le Schiff en rouge violacé, bleu par ClH ;

— de l'éthylbenzène, caractérisé par son oxydation permanganique en acide benzoïque F. 121° ;

— de l'éthanol ou du butanol, suivant le composé de départ ; l'éthanol a été caractérisé par son dinitrobenzoate F. 92° ;

— un produit passant au premier tour de distillation à 100°-105° sous 16 mm.

En moyenne, pour plusieurs essais, on obtient 15 à 18 g de ce dernier produit, et 20 g d'éthylbenzène, au plus, pour 100 g au départ. Le résidu est toujours important.

Etude du produit E_{16} 100°-105° : au second tour de distillation, on note un point d'ébullition fixe, avec la polymérisation de 40 p. 100 du produit. Une autre distillation donne la même proportion du résidu.

O-*vinylbenzaldéhyde* C_9H_8O. E_{16} 101°-102° :

dinitro-2-4 phénylhydrazone F. 193° (alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 18,07 ; 18,10. — Calc. : N, 17,96.

Les constantes physiques du vinylbenzaldéhyde n'ont pu être déterminées, en raison de peu de produit obtenu et de sa polymérisation rapide.

Hydrogénation. — Sur Ni Raney, à 15°, 8,5 g du produit ont fixé 1 290 cm^3 d'hydrogène, sous la pression normale, en 10 minutes. On obtient le

O-*éthylbenzaldéhyde* $C_9H_{10}O$:

E_{760} : 209°. E_{10} : 86°-87° ; d_4^{17} 1,0216 ; n_D^{17} 1,5425. R. M. obs. 41,31 ; calc. 40,28,

dinitro-2-4 phénylhydrazone F. 184° (alcool).

L'oxydation de cet aldéhyde par l'oxyde d'argent, selon « Organic Syntheses » ([61]), donne l'acide *o*-éthylbenzoïque. F. 64°-65° (eau). La littérature indique F. 68°. En raison de la faible quantité de produit dont nous disposions, il a été impossible de le purifier davantage.

L'isochromanne lui-même, soumis à la pyrolyse dans les conditions décrites, n'est pas sensiblement altéré. On récupère 85 p. 100 de produit, sans pouvoir mettre en évidence la formation de vinylbenzaldéhyde.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons pu montrer que les deux chromènes isomères, bien que fragiles, ont une existence réelle, et que la présence du noyau benzénique est suffisante pour stabiliser le cycle pyrannique, même dépourvu de substitutions. Les méthodes de préparation de ces chromènes sont susceptibles de généralisation. Plus spécialement en série Δ_3, nous avons ainsi pu décrire des chromènes nouveaux.

Nous ne pouvons par contre affirmer l'existence de l'isochromène. Notre travail a, dans ce domaine, apporté une contribution à la connaissance des isochromannes.

([61]) *Organic Syntheses*, 1950, vol. **30**, 101.

LIVRES NOUVEAUX

Methoden der organischen chemie, Houben-Weyl, 4e édition, par E. Muller, avec la collaboration de O. Bayer, H. Meerwein et K. Ziegler. Tome VII. — Partie 1 : *Combinaisons oxygénées II : aldéhydes.* 1 vol. de 556 pages. George Thieme Edit. Stuttgart, 1954. Prix relié toile : 82 D. M.

Dans le plan primitif de cette nouvelle édition des « méthodes de la chimie organique », les auteurs envisageaient de consacrer le tome VII aux préparations et aux transformations des dérivés oxygénés du type carbonyle (sauerstoff-verbindungen II). Il est apparu, à la rédaction, que par suite des développements récents des procédés d'obtention des aldéhydes, il devenait indispensable de scinder ce tome en deux volumes. Le premier, consacré aux aldéhydes, vient de paraître et a été rédigé sous la direction de O. Bayer.

Ce volume comprend trois parties d'inégale importance. La première (400 pages) traite des divers modes de préparations des aldéhydes. La deuxième partie (84 pages) envisage les transformations de la fonction aldéhyde ainsi que son élimination. La troisième partie (6 pages) donne des indications complémentaires pour la préparation des aldéhydes, leur purification et leur stabilisation. Les derniers paragraphes concernent l'obtention à l'état très pur de certains aldéhydes en vue de la détermination des constantes physiques et la préparation d'aldéhydes optiquement actives ou d'aldéhydes contenant des éléments isotopiques (C_{14} ou D).

La bibliographie, qui s'arrête à 1953, comprend, non seulement la littérature scientifique habituelle, mais tient aussi compte des récents rapports Bios ou Fiat et des nombreux brevets. La Société Bayer a mis à la disposition de l'auteur une documentation précieuse ainsi qu'un grand nombre de renseignements concernant des observations et des essais provenant des laboratoires de l'I. G. Farbenindustrie, qui sont inédits à ce jour. Ce tome n'est pas une simple compilation, comme tant de monographies, car il a été rédigé avec esprit critique, après de nombreuses vérifications expérimentales, ce qui lui confère une grande valeur.

Volumes antérieurement parus :

Tome II : *Analytischen Methoden.*

Tome VIII : *Sauerstoff-Verbindungen III.*

A. Willemart.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1954, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1896. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 3006. — 9-1954.

ÉTUDE DE CORPS POREUX ET DIVISÉS

CONTRIBUTION APPORTÉE PAR LA MÉTHODE DE DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

Par H. BRUSSET, B. LE RAT et M. MAKKI

INTRODUCTION

Etudier la texture d'un solide, c'est déterminer la forme, la taille, l'arrangement et la répartition plus ou moins régulière des petites particules individuelles en lesquelles le solide peut être résolu, ainsi que les pores qui le sillonnent.

D'autre part, dans l'étude des solides finement divisés ou poreux, on est amené non seulement à préciser l'état d'un volume de matière, mais aussi l'état des surfaces qui le limitent, cette notion de surface jouant un rôle essentiel dans les masses de contact utilisées en catalyse hétérogène.

L'observation microscopique renseigne directement sur les agrégats ou les particules constituant des volumes de matière et permet aussi la mesure de leurs dimensions. Toutefois, cette méthode ne peut être appliquée seule que dans des cas exceptionnels, c'est-à-dire lorsque les agrégats ou les particules possèdent des surfaces externes continues ou des surfaces internes négligeables. Or, certains solides, tels que les gels de silice, les carbones amorphes, etc..., sont des corps très poreux qui possèdent des surfaces internes énormes et des surfaces externes négligeables. La seule méthode d'examen microscopique n'est alors plus suffisante et si elle permet de déterminer la forme extérieure, la taille, l'arrangement et la répartition des particules microscopiquement individualisées formant un solide poreux elle ne permet d'atteindre l'aire interne de ces particules ; il est alors nécessaire de faire appel aux méthodes d'adsorption de liquides ou de gaz.

ication périodique bimestrielle

Les valeurs des surfaces obtenues ainsi dépendent essentiellement du degré de pénétration des molécules de l'adsorbat jusqu'aux différentes parties de la surface du solide poreux; une particule peut avoir une surface parsemée de pores bouchés ou présentant à leur entrée un rétrécissement dont le diamètre est inférieur au diamètre moléculaire de l'adsorbat; dans cette dernière hypothèse, les méthodes d'adsorption ne permettent pas d'obtenir l'aire de tels pores.

La méthode de la diffusion centrale des rayons X permet de caractériser l'existence d'éléments structuraux de densité électronique contrastant avec le milieu qui les environne; or, de tels éléments existent souvent dans les agrégats de solides finement divisés.

Un grand nombre de corps solides baignant dans une phase susceptible de réagir sur le solide est l'objet d'actions de surface; de plus, des réactions peuvent se produire dans la masse même du solide amenant une modification de l'état solide préexistant.

La méthode de la diffusion centrale permet non seulement de préciser la texture des édifices, mais aussi de suivre l'évolution de cette texture lorsqu'un solide entre en réaction.

Le travail que nous présentons ici illustre les possibilités de cette méthode d'analyse des rayons X diffusés au voisinage du faisceau central dans l'étude de la structure et de réactions des corps divisés. Les résultats obtenus par cette méthode dans l'étude de quelques phyllites, de gels de silice et de noirs de carbone ont été comparés aux résultats obtenus par les méthodes de microscopie électronique et d'adsorption d'azote à basse température, afin de dégager la contribution apportée par cette méthode dans l'étude des solides pulvérulents ou poreux (1) (2).

ÉTUDE DE LA TEXTURE D'UN SOLIDE

Les solides sur lesquels porte notre étude, sont :

— des minéraux de la famille des phyllites (halloysites et kaolinites) ;

— des gels de silice qui sont des solides finement divisés et poreux ;

— des noirs de carbone qui sont finement divisés et qui peuvent ou non être poreux.

TEXTURE DE CERTAINES PHYLLITES

Nous avons étudié deux halloysites d'origines différentes et une kaolinite.

— halloysite de Djebel-el-Debar (Algérie) ;

— halloysite des Eyzies (Dordogne) ;

— kaolinite de Capdrot (Dordogne).

Examen au microscope électronique.

Les dispersions furent faites dans de l'eau légèrement ammoniacale, par agitation de quelques heures (7).

L'halloysite de Djebel-el-Debar (fig. 1) se présente sous forme de longues baguettes constituées par des feuillets minces enroulés plus ou moins complètement en longueur. Sur la micrographie électronique, on peut remarquer des feuillets complètement enroulés tandis

Fig. 1. — Halloysite de Djebel-el-Debar. G = 45000.

que d'autres ne le sont que partiellement et se présentent ainsi sous l'aspect de gouttières. Le minéral possède des particules dont les dimensions longitudinales s'échelonnent de 25 microns jusqu'à la limite de résolution du microscope.

L'halloysite des Eyzies (fig. 2) se présente sous forme de plaquettes enroulées incomplètement et leur forme est moins allongée que dans le cas de l'halloysite de Djebel-el-Debar. Quelques baguettes montrent un noircissement progressif dû à la superposition de plusieurs plaquettes.

La kaolinite de Capdrot (fig. 3) se présente sous forme de plaquettes minces pseudo-hexagonales et transparentes. Les micrographies électroniques permettent de distinguer de très petites particules de

Fig. 2. — Halloysite des Eyzies. G = 45000.

diamètre allant de 200 à 500 Å et des plus grosses dont le diamètre dépasse 5 μ.

A partir des clichés photographiques fournis par le microscope électronique, on peut obtenir des indications concernant les dimen-

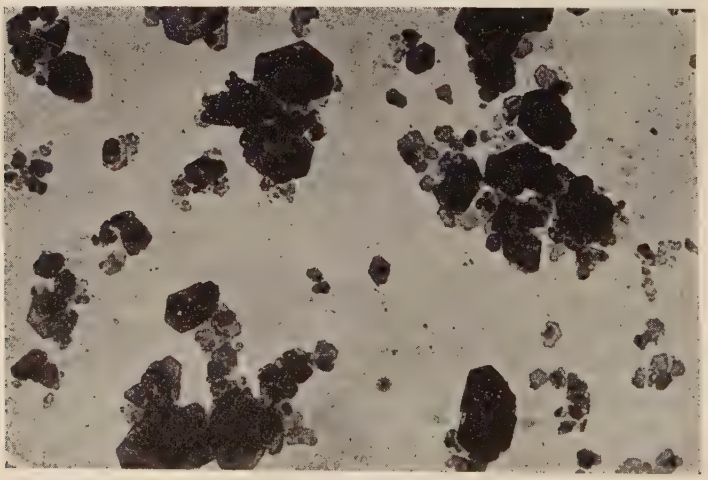


Fig. 3. — Kaolinite de Capdrot. G = 45 000.

sions des particules élémentaires constituant la kaolinite étudiée. Un simple examen visuel est insuffisant et nous avons appliqué à ce système polydispersé que constitue la kaolinite, les méthodes de calcul statistique.

Afin de déterminer l'épaisseur des particules de kaolinite, nous avons employé la méthode de l'ombrage. Cette méthode consiste à vaporiser dans une cloche à vide contenant l'échantillon et son support, un alliage or-palladium, à 60 p. 100 d'or. Il règne dans la cloche un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure (3).

Plusieurs régions ont été ombrées et nous avons pu ainsi, à partir des valeurs des épaisseurs de différentes particules, obtenir les valeurs des diamètres d_x des sphères de surfaces équivalentes. Nous avons ensuite construit la courbe de répartition des tailles en portant en ordonnées le pourcentage des fréquences relatives et en abscisses les diamètres correspondants en angströms. Nous avons obtenu une

Fig. 4. — Kaolinite de Capdrot ombrée. G = 27 000.

courbe en cloche asymétrique. Etant ainsi assurés qu'une telle courbe existe, nous avons pu définir :

— le diamètre moyen de surface :

$$d = \frac{n_1 d_1^3 + n_2 d_2^3 + \ldots + n_x d_x^3}{n_1 d_1^2 + n_2 d_2^2 + \ldots + n_\alpha d_\alpha^2} = \frac{\Sigma n_x d_x^3}{\Sigma n_\alpha d_\alpha^2}$$

n_x est le nombre de particules de diamètre d_x ;

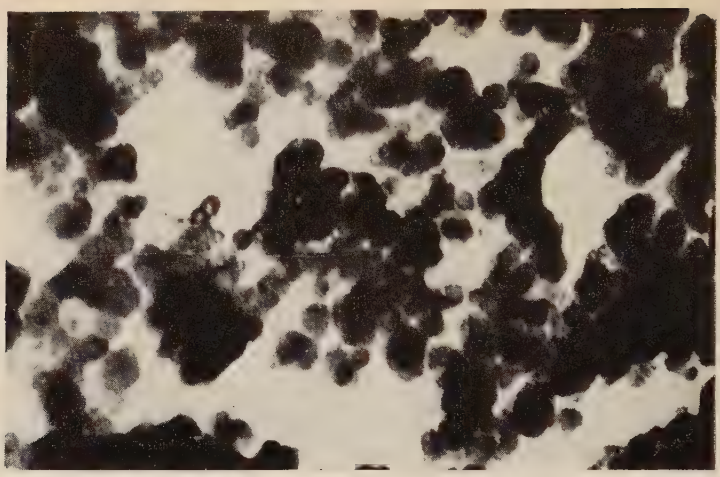


Fig. 5. — Statex BFF. G = 90 000.

— la surface spécifique qui est donnée par la relation :

$$S = \frac{60\,000}{d_A \cdot \rho} \qquad \rho = \text{densité de la kaolinite.}$$

Pour la kaolinite, l'ensemble des calculs nous donne :

$$d_A = 1\,725\ \text{Å} \qquad S = 15\ m^2/\text{gramme}$$

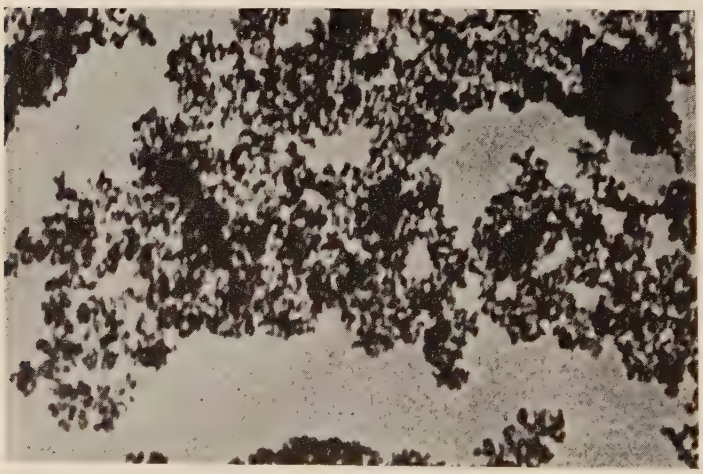


Fig. 6. — Carbolac I. G = 60 000.

Les halloysites se prêtent mal à ce genre de détermination, à cause de l'enroulement systématique de leurs feuillets.

Examen aux Rayons X.

Méthode Debye-Scherrer. — Nous avons utilisé dans notre travail une chambre de 83,5 mm de diamètre et le rayonnement K_α du cuivre filtré par une mince feuille de nickel. La tension d'excitation fut de 35 kV et le débit fut de 5 mA. Les temps de pose furent de 4 heures.

Les 2 échantillons d'halloysite d'origines différentes nous ont donné des diagrammes quasi identiques. Les clichés sont formés de quelques raies d'intensités différentes correspondant aux distances réticulaires suivantes : (nous ne donnons que les caractéristiques correspondant aux raies les plus intenses avec une échelle conventionnelle relative aux intensités des raies) :

Distance en Å	Intensité	Distance en Å	Intensité
7,28	Très forte	2,16	Assez forte
4,01	Très forte	1,39	Moyenne
3,31	Forte	1,21	Assez forte
2,34	Assez forte	1,16	Assez forte

La distance réticulaire principale d_{001} ayant pour valeur 7,28 Å apparaît comme une valeur caractéristique de la métahalloysite.

L'échantillon de kaolinite étudié nous a donné un diagramme de diffraction formé de raies fines et nettes, contrairement à l'aspect des raies de l'halloysite. On trouvera dans le tableau ci-dessous les distances réticulaires correspondant aux raies du diagramme, ainsi que les intensités relatives de ces raies.

Distance en Å	Intensité	Distance en Å	Intensité
7,23	Forte	2,31	Assez faible
3,95	Très forte	2,15	Assez faible
3,27	Moyenne	1,39	Faible
3,07	Moyenne		

Méthode de la diffusion centrale. — Le rayonnement monochromatisé CuK_α traverse l'échantillon qui a, en général, une épaisseur de

7/10 de millimètre. Le faisceau direct est arrêté par une lamelle de cuivre de 8/10 de millimètre de largeur.

Les échantillons furent préparés de façon identique.

Les argiles furent broyées, passées au tamis de 250 (250 mailles par pouce français de 27 mm) et mises dans le porte-échantillon en réalisant des tassages comparables.

Les temps de pose employés varièrent de 30 minutes à 2 heures, selon l'intensité de la diffusion centrale.

Les clichés obtenus furent passés au microphotomètre. On obtient des courbes qui donnent le noircissement du film en fonction de l'angle de diffusion. Ces données permettent de tracer les courbes $\log I = F(\Sigma^2)$ relatives aux différents solides étudiés (I étant l'intensité diffusée sous l'angle Σ).

On trouvera dans le tableau ci-dessous les rayons de giration relatifs aux solides étudiés, obtenus en utilisant la pente de la partie rectiligne des caractéristiques :

Echantillon	R en angströms
Halloysite de Djebel-el-Debar	48
Halloysite des Eyzies	51
Kaolinite de Capdrot	50

La kaolinite de Capdrot diffuse très peu les rayons X. Nous avons utilisé pour ce solide un échantillon de 1 mm d'épaisseur et un temps de pose de 2 heures, mais, même dans ces conditions, la diffusion est bien moindre que dans les cas de l'halloysite.

Méthode d'adsorption d'azote à basse température.

Toutes les argiles étudiées donnent des isothermes expérimentales d'adsorption en forme d'S et nous avons appliqué à ces différents échantillons la théorie B. E. T. de détermination de l'aire (8) (15).

Le dispositif expérimental d'étude a déjà été décrit (3).

Les échantillons étudiés furent dégazés durant 6 heures à une température de 150° C et sous une pression de 10^{-5} à 10^{-6} mm de mercure.

La température de l'azote liquide ne varie pratiquement pas durant l'adsorption, néanmoins, elle fut déterminée périodiquement par un thermomètre à pression de vapeur d'oxygène afin de contrôler sa stabilité.

On trouvera dans le tableau ci-dessous les surfaces spécifiques relatives aux solides étudiés.

Echantillon	Aire en m^2/g
Halloysite de Djebel-el-Debar	68
Halloysite des Eyzies	67
Kaolinite de Capdrot	47

Conclusions.

La confrontation des résultats donnés par les différentes méthodes physico-chimiques d'études de textures permet de préciser l'architecture des solides étudiés.

1) L'examen des valeurs expérimentales de la surface spécifique, du rayon de giration et des distances réticulaires relatives aux deux halloysites étudiées dans notre travail, nous montre l'identité de texture de ces deux minéraux d'origines différentes.

Du point de vue morphologique, l'examen des micrographies électroniques nous montre que les aspects de ces deux variétés d'halloysite diffèrent peu : l'halloysite de Djebel-el-Debar se présente sous forme de bâtonnets assez longs, tandis que l'halloysite des Eyzies se présente sous forme de bâtonnets plus courts et plus larges. En réalité, par déshydratation inhérente à l'observation microscopique, l'halloysite (méta-halloysite) s'enroule en tubes ou en gouttières, et les différences dans le degré d'enroulement provoquent ces variations d'aspect.

Les clichés Debye-Scherrer des deux halloysites étudiées nous renseignent sur l'arrangement des feuillets élémentaires. La distance réticulaire principale d_{001} égale à 7,28 Å définit un état déshydraté appelé méta-halloysite. D'après l'hypothèse d'Hendrich, l'épaisseur d'un feuillet élémentaire est égale à 4,51 Å. Donc la distance séparant deux feuillets élémentaires serait égale à 2,77 Å.

Cette distance est très faible et inférieure au diamètre moléculaire de l'azote et l'adsorption de ce gaz ne se produit que sur les surfaces supérieure et inférieure de la particule primaire. La surface spécifique déterminée par adsorption d'azote à basse température est systématiquement très faible (68 m^2/g).

Cet assemblage parallèle de plusieurs feuillets en particules primaires donne une diffusion des rayons X aux petits angles importante. L'analyse de la courbe caractéristique $\log I = f(\Sigma^2)$ conduit à un

rayon de giration de la particule primaire égal à 48 Å. Si on suppose que les particules de méta-halloysite ont la forme d'un ellipsoïde de révolution d'axes a et va, et si on prend comme valeur de a la distance réticulaire principale d_{001} ($a = 7{,}28$ Å) on a $R = \sqrt{\frac{2 + v^2}{5}}\, a$ d'où $v \approx 15$. Le minéral serait formé de particules allongées dont le grand axe aurait 15 fois la longueur du petit axe. La surface spécifique serait alors égale à 440 m^2/g, valeur très importante se rapprochant de celle des catalyseurs actifs comme les noirs de carbone, les gels de silice, calculable si les éléments diffusants sont en silicate.

La différence importante existant entre les valeurs de la surface déterminées par les méthodes de diffusion centrale et d'adsorption d'azote à basse température peut s'expliquer au moyen de deux hypothèses différentes qui sont d'ailleurs complémentaires :

a) Présence dans l'halloysite de micropores dont le diamètre à l'entrée est égal ou inférieur à la section des molécules d'azote adsorbées, rendant ainsi impossible la pénétration des molécules d'azote lors de l'adsorption, ou même de pores bouchés.

b) La déshydratation du minéral lors du dégazage précédant l'adsorption d'azote conduit à un rapprochement des feuillets, gênant ainsi la formation de couches monomoléculaires d'azote sur toute la surface libre du minéral. La déshydratation inhérente à l'adsorption mène à l'état méta-halloysite caractérisé par une distance entre 2 feuillets élémentaires égale à 2,77 Å. Les surfaces participant à l'adsorption des molécules d'azote sont uniquement les surfaces des particules primaires constituant les micro-agrégats. L'étude de l'adsorption de plusieurs gaz de diamètres moléculaires différents, c'est-à-dire l'application de la méthode des sondes moléculaires, permettrait de conclure définitivement quant à la présence de ces espaces libres dans la structure cristalline.

Toutefois, la diffusion centrale importante donnée par l'halloysite, diffusion due à une différence de densité électronique entre micelles et milieu ambiant, permet d'affirmer l'existence d'une microporosité à l'échelle de la particule primaire, microporosité déjà mise en évidence d'ailleurs par Mathieu (13).

2) L'examen des micrographies électroniques de la kaolinite de Capdrot montre que ce minéral est constitué par des plaquettes minces, transparentes, pseudo-hexagonales. Les particules ont des diamètres dont les valeurs s'échelonnent entre 200 Å et 5 microns.

Les méthodes de calcul statistique appliquées au système polydispersé constitué par les particules de kaolinite nous ont conduit à une valeur de la surface spécifique qui représente le tiers de la valeur obtenue par la méthode d'adsorption d'azote à basse température.

Malgré la dispersion facile de ce minéral, les micrographies nous présentent des amas de feuillets.

L'analogie des valeurs trouvées par les équidistances réticulaires, et les rayons de giration permet de conclure à l'analogie des textures de la kaolinite et des halloysites étudiées. Toutefois, la surface spécifique plus petite déterminée par adsorption d'azote (47 m^2/g au lieu de 67 et 68 m^2/g) ainsi que la diffusion centrale beaucoup moins importante donnée par la kaolinite permettent de préciser que la microporosité de ce minéral est moins développée que la microporosité relative aux halloysites. Cette conclusion est d'ailleurs confirmée par le fait que les raies de diffraction Debye de ce minéral sont plus fines que celles relatives aux halloysites étudiées, marquant ainsi un désordre beaucoup moins accentué à l'échelle mosaïque.

TEXTURE DES GELS DE SILICE

Préparation des gels.

Nous avons préparé des gels de silice particuliers, présentant des textures différentes aisément reproductibles, par décomposition d'une solution de silicate de soude à l'aide d'acides organiques faibles.

Décomposition d'une solution de silicate de soude par l'acide benzoïque : gel SB_1. — Pour cette préparation, nous avons pris des quantités stœchiométriques des produits réactionnels : 30 cm^3 de silicate de soude (19,2 g de SiO_2 pour 100 cm^3 de solution) sont traités par 23 g d'acide benzoïque dilués dans 70 cm^3 d'eau distillée.

La précipitation est effectuée à 100° C avec une agitation mécanique de 30 minutes. Le gel obtenu est filtré à chaud, lavé à l'éther puis à l'eau chaude et enfin séché à l'étuve à 130° durant 3 heures.

Décomposition d'une solution de silicate de soude par le phénol. — Nous avons utilisé le phénol comme acide afin de précipiter des gels de silice à partir d'une solution de silicate de soude. Nous avons choisi cinq points sur la courbe d'immixtion phénol-eau. La quantité de silicate employée fut la moitié de la quantité stœchiométrique nécessaire pour aboutir à une précipitation complète, ceci en vue de rester en milieu acide.

La solution de silicate de sodium employée contenait 19,2 g de SiO_2 pour 100 cm^3 de solution.

Le tableau ci-dessous donne les quantités des corps employés ainsi que les températures de précipitation.

Echantillon	$C_6H_5OH + H_2O$		$SiO_3Na_2 + H_2O$		Température
	C_6H_5OH	H_2O	SiO_3Na_2	H_2O	
SF_1	9,7	90	7,2	22	40°
SF_2	66,8	33	49	146	40°
SF_3	17,5	83	23	37	60°
SF_4	56,2	44	40	120	60°
SF_5	36,1	64	26	74	70°

Le rapport $\frac{\text{phénol}}{\text{silicate}}$ est constant, ainsi que le rapport de dilution.

Après formation, les gels sont filtrés à chaud, lavés à l'éther puis à l'eau chaude, et enfin séchés à l'étuve à 130° durant 3 heures.

Décomposition d'une solution de silicate de soude additionnée de gomme arabique : gel SF_6. — Nous avons dissous 30 g de gomme arabique dans 150 cm³ d'eau que nous avons ajoutés à 51 cm³ d'une solution de silicate de soude (19,2 g de SiO_2 par 100 cm³ de solution). L'ensemble fut versé goutte à goutte dans 72 g de phénol additionnés de 28 cm³ d'eau. La précipitation fut effectuée à 30° C.

Etude expérimentale des gels.

Les travaux de Guinier (1), Imelik et ses collaborateurs (4), ainsi que les nôtres (2) ont permis de conclure qu'il existait plusieurs types de gels de silice :

a) les gels vitreux se présentent généralement sous la forme d'une masse granulée opaque ou transparente (5) ;

b) les gels de silice appelés aérogels, constitués de petites particules de dimensions assez uniformes et entourées de grands espaces vides (6) ;

c) les gels ayant une texture intermédiaire où des particules individualisées sont creusées de cavités de tailles très variables (4).

Données des méthodes de microscopie électronique et d'adsorption d'azote. — L'examen microscopique des gels (7), eu égard à la classification précédente, nous a permis de les classer en deux groupes :

α) le groupe A constitué par les gels SB_1, SF_1 ; SF_3, SF_6. Ce sont des gels du type *a* légèrement opalescents et difficilement

dispersables. Ils se présentent sous forme d'amas de dimensions variables.

β) le groupe B constitué par les gels SF_2, SF_4, SF_5. Ce sont des gels du type *b*. Ils se présentent sous forme de particules de formes indéterminées, dont les grandes dimensions s'échelonnent de 50 à 200 Å. Ces particules ont tendance à s'agglomérer pour former des agglomérats de forme sphérique (fig. 7). En prenant un diamètre moyen de 100 Å et une densité du gel égale à 2,1, on arrive à une

Fig. 7. — Gel de silice SF_2 ombré avec un alliage. Au-Pd à 60 p. 100 Au G = 27 000.

valeur de la surface spécifique égale à 286 m^2/g, en assimilant d'autre part les particules à des sphères.

L'adsorption d'azote à basse température sur les surfaces accessibles de ces gels conduit à deux types d'isothermes (8). Ce sont, d'après les spécifications de Brunauer :

α) Les isothermes du type II donnés par les gels :

$$SB_1 — SF_1 — SF_3 — SF_6.$$

β) Les isothermes du type IV donnés par les gels :

$$SF_2 — SF_4 — SF_5.$$

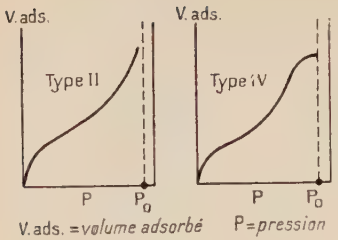


Fig. 8.

La figure ci-contre (fig. 8) montre les formes d'isothermes caractéristiques obtenus avec les gels (type II) et les gels (type IV).

Le calcul des aires de ces échantillons selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (8), nous a donné les valeurs suivantes :

Echantillon	SB_1	SF_1	SF_3	SF_6	SF_2	SF_4	SF_5
Aire en m^2/g	325	335	200	304	579	570	510

Etude des gels de silice par la méthode de la diffusion centrale des rayons X. — L'intensité diffusée sous l'angle Σ par rapport au faisceau central étant désignée par I, le tracé des courbes caractéristiques $\log I = f(\Sigma^2)$ relatives aux différents échantillons de gels permet d'établir une classification des gels (3):

Gels n'ayant pas une courbe caractéristique droite : ce sont les gels SF_2 et SF_4. Les courbes relatives à ces deux gels se confondent presque, montrant ainsi l'analogie de texture de ces gels. Ces courbes tendent vers des droites lorsque l'angle de diffusion Σ est assez faible pour que l'on se trouve dans la partie de la courbe correspondant aux plus grosses particules présentes. Lorsque l'angle de diffusion croît, les particules de plus petit diamètre exercent une influence de plus en plus marquée et la pente en chaque point de la courbe décroît. Les éléments diffusants sont de tailles très diverses et un calcul relatif aux rayons de giration n'aurait aucune signification précise.

Gels ayant une courbe caractéristique droite. — Ce sont les gels SB_1, SF_1, SF_3, SF_6. Les courbes relatives à ces gels possèdent une partie rectiligne très nette dans la région des petits angles.

Le calcul des rayons de giration (R) nous a donné les valeurs suivantes :

Echantillon	SB_1	SF_1	SF_3	SF_6
R en angströms	32,5	46	48	37

Supposons maintenant que dans ce groupe de gels, les éléments diffusants sont des sphères de diamètre d_A ; d_A est lié au rayon de giration R par la formule : $d_A = 2R\sqrt{\frac{5}{3}}$. La surface spécifique des gels est donnée, si les éléments diffusants sont en silice, par la formule :

$$S = \frac{60\,000}{d_A \cdot \rho}$$

ρ = densité du gel, S en m^2/g avec d_A en Å.

Les calculs ont été faits en prenant 2,1 pour valeur de la densité des gels.

Les résultats sont exprimés dans le tableau ci-dessous où nous avons également rappelé les résultats obtenus par la méthode d'adsorption d'azote.

	Aire en m^2/g			
Echantillon	SB_1	SF_1	SF_3	SF_6
Diffusion centrale des rayons X.	325	230	220	285
Adsorption d'azote	325	335	200	304

Nous aboutissons de façon entièrement indépendante à un accord entre les valeurs des surfaces spécifiques déterminées par deux méthodes de bases théoriques différentes. L'accord existe pour tous les gels à l'exception du gel SF_1.

Dans le cas de cet échantillon, l'hypothèse de la sphéricité des éléments diffusants ne permet pas d'obtenir une valeur de l'aire concordant avec la valeur obtenue par adsorption d'azote.

On est ainsi amené à penser, puisque l'accord est bon pour tous les autres gels du même groupe, que les éléments diffusants peuvent ne pas être sphériques.

Assimilons ces éléments à des ellipsoïdes de révolution d'axes a, a, ua. Le rayon de giration est lié à ces paramètres par la relation (1) :

$$R = \sqrt{\frac{2+u^2}{5}}\, a.$$

Soit d_1 le diamètre d'une sphère d'aire équivalente à celle d'un ellipsoïde de révolution d'axes a, a, ua. On a :

$$\left(\frac{d_1}{2}\right)^2 = a^2 u.$$

Par une sphère de diamètre d_1 :

$$S = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_1}{2}\right)^3.$$

La valeur de R est donnée par la méthode de la diffusion centrale et la valeur de S est donnée par la méthode d'adsorption d'azote.

Pour le gel SF_1, les calculs donnent :

$$u = 5{,}3 \text{ ou } u = 0{,}37.$$

Les éléments diffusants seraient soit allongés, leur longueur étant égale à 5 fois leur diamètre, soit aplatis, l'épaisseur n'étant égale qu'au tiers du diamètre.

Contribution apportée par la méthode de la diffusion centrale des rayons X dans l'étude de la texture des gels de silice.

Les méthodes de microscopie électronique et d'adsorption d'azote nous ont permis de classer nos échantillons de gels de silice en deux groupes différents. Microscopiquement, les aspects sont différents ; quant à l'adsorption d'azote à basse température, elle mène à des isothermes de formes différentes qui caractérisent des organisations spatiales différentes. Pour les gels du type SF_1, la condensation capillaire s'amorce à une pression relative élevée, tandis que pour les gels du type SF_2, la condensation capillaire s'amorce à une pression relative très basse ce qui est l'indice d'une texture poreuse développée ; de plus, la valeur de la surface spécifique est élevée.

La méthode de la diffusion centrale des rayons X appliquée à ces gels permet, à partir de la forme des caractéristiques $\log I = f(\Sigma^2)$, d'établir à nouveau un classement de ces gels en deux groupes, et le classement est le même que celui auquel permettent d'aboutir les deux autres méthodes employées.

Les gels du type SF_2 donnent des courbes $\log I = f(\Sigma^2)$ qui sont caractéristiques d'un système polydispersé dont les éléments diffusants sont de tailles très variables. Ces gels ont une porosité importante ; qualitativement, la méthode de la diffusion centrale permet de préciser la texture de ces gels, mais quantitativement, on se trouve à la limite de résolution de notre dispositif expérimental d'étude et l'analyse de la répartition des tailles des éléments diffusants serait imprécise. Les gels du type SF_1 donnent des courbe $\log I = f(\Sigma^2)$ qui sont caractéristiques d'un système monodispersé ; les éléments diffusants ont des tailles uniformes.

Quantitativement, la détermination des pentes des parties rectilignes des caractéristiques $\log I = f(\Sigma^2)$ permet de préciser la taille

des domaines de densités électroniques homogènes. Puis, affectant un facteur de forme sphérique à ces domaines, on en déduit la surface spécifique des gels. La comparaison des résultats obtenus avec ceux donnés par la méthode d'adsorption d'azote permet d'examiner la validité de l'hypothèse concernant la forme des domaines. Ainsi, le désaccord entre les valeurs des aires relatives au gel SF_1 permet d'envisager ce gel comme formé de particules ellipsoïdales et on obtient même, dans ce cas, des indications concernant les valeurs des rapports des axes de ces ellipsoïdes.

Quant à savoir si la méthode de la diffusion centrale permet d'obtenir la taille des particules ou des pores existant entre elles, la question n'est pas tranchée de manière décisive.

Etudiant la diffusion centrale des rayons X par des gels de silice vitreux et des aérogels, nous avions indiqué (6) que, dans le cas des gels vitreux (du type SF_1), la diffusion centrale est due essentiellement aux pores, tandis que, dans le cas des aérogels (du type SF_2), elle est due aux particules.

Shull, Elkin et Ross (9) ont conclu que, dans le cas de leurs gels, la diffusion centrale observée était caractéristique des particules.

Imelik, Teichner et Carteret (4), provoquant l'adsorption de vapeurs d'iode sur un gel de silice vitreux, et de vapeur d'eau sur un gel de texture intermédiaire entre le gel vitreux et l'aérogel, ont conclu que la diffusion centrale observée était caractéristique des pores.

Il est difficile, par une seule étude de la diffusion centrale d'échantillons de gels de silice, de déterminer si la diffusion est due à des particules de silice baignant dans l'air ou à des cavités parsemant un système compact de silice.

Il faut remarquer toutefois que dans le cas d'un système compact creusé de pores de tailles non uniformes, il peut y avoir une correspondance entre la taille des cavités dont il est parsemé et la taille des particules solides dont l'agglomérat est formé, car les surfaces limitant les pores sont aussi des surfaces limitant des particules individuelles.

Ainsi, la méthode d'adsorption d'azote utilisée pour déterminer la surface spécifique d'un tel système peut fournir des résultats concordants avec ceux donnés par la méthode de la diffusion centrale en acceptant l'une ou l'autre hypothèse.

En résumé, l'étude des gels de silice par la méthode de la diffusion centrale nous a permis de classer nos échantillons en deux groupes :

1) gels à texture homogène : type SF_1.
2) gels à texture hétérogène : type SF_2.

Le calcul des aires des gels homogènes a permis de préciser la forme des particules élémentaires de silice qui les constituent en

comparant les valeurs obtenues avec celles données par la méthode d'adsorption d'azote à basse température. Le calcul des rayons de giration a permis de déterminer la taille des domaines de mêmes densités électroniques.

TEXTURE DES NOIRS DE CARBONE

Nous avons étudié deux noirs de carbone américains qui nous furent fournis par la Société « Cabot » :

a) un noir de carbone obtenu par décomposition thermique : statex B.

b) un noir de carbone obtenu par écrasement de flamme : Carbolac 1.

Etude expérimentale des noirs de carbone.

Les noirs de carbone sont des solides finement divisés qui peuvent ou non être poreux.

Données des méthodes de microscopie électronique et d'adsorption d'azote. — Les noirs de carbone étudiés : statex B et carbolac 1, apparaissent à l'examen microscopique être essentiellement sphéroïdaux. Les dispersions avaient été faites dans une eau légèrement ammoniacale. Le problème de la détermination des particules élémentaires constituant ces noirs est assez simple car les particules étant sphériques, il n'y a qu'un paramètre à déterminer. Les noirs de carbone constituant des systèmes polydispersés, nous avons appliqué à ces systèmes les méthodes de calcul statistique. Nous avons déterminé les valeurs des diamètres moyens de surface d_A et les aires relatives à chacun des noirs étudiés. Ces valeurs sont basées sur l'hypothèse d'un même facteur de forme sphérique pour les particules. Comme valeurs de la densité, nous avons fait les calculs pour $d = 1{,}85$ et $d = 2{,}00$ car la densité vraie ρ des noirs n'est pas connue avec certitude. On trouvera dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus.

Echantillon	Nombre de particules comptées	Grossissements réalisés pour les mesures statistiques	d_A en Å	Aire calculée en m^2/g $\rho =$	
				1,85	2,00
Statex B. .	92	90 000	446	73	67
Carbolac 1 .	95	90 000	135	240	222

Ces deux échantillons de noirs donnent des isothermes expérimentales d'adsorption du type IV [spécification de Brunauer (8)]. Le calcul des aires de ces échantillons selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller, nous a donné les valeurs suivantes :

Echantillon	Aire en m^2/g
Statex B.	70
Carbolac 1	1 010

Etude des noirs de carbone par la méthode de la diffusion centrale des rayons X.

Les courbes caractéristiques obtenues $\log I = f(\Sigma^2)$ sont décomposables en deux droites (10). Comme précédemment dans le cas des gels de silice, nous n'avons pas tenu compte de la partie des courbes correspondant à des intensités diffusées à des angles très petits.

Nous avons déterminé les pentes des parties rectilignes de chaque caractéristique à l'aide des coordonnées des points extrêmes délimitant ces droites. Nous avons pris comme valeurs extrêmes du rayon de giration des particules les valeurs correspondant aux pentes des droites déterminées de la manière indiquée ci-dessus (II). Pour chaque caractéristique, on obtient ainsi deux valeurs du rayon de giration R_1 et R_2.

On trouvera dans le tableau ci-dessous les rayons de giration relatifs aux noirs étudiés.

Echantillon	Rayon de giration en angströms	
	R_1	R_2
Statex B	13	27
Carbolac 1.	21,5	30

Contribution apportée par la méthode de la diffusion centrale des Rayons X dans l'étude de la texture des noirs de carbone.

Les méthodes de microscopie électronique et d'adsorption d'azote nous ont permis d'obtenir les formes extérieures, la taille et la surface spécifique des particules individuelles ou des agrégats constituant nos échantillons de noirs.

La méthode de la diffusion centrale des rayons X, employée corrélativement avec les deux autres méthodes, permet de préciser l'organisation interne des particules de noirs de carbone. La comparaison des résultats expérimentaux obtenus à l'aide de ces trois méthodes illustre clairement ceci.

Nous avons rassemblé en deux tableaux, l'un relatif aux valeurs du diamètre moyen d_A, l'autre relatif aux valeurs des surfaces spécifiques, les résultats donnés par les trois méthodes.

Les calculs des diamètres moyens à partir des valeurs des aires déterminées par adsorption d'azote et des aires à partir des valeurs des rayons de giration déterminées par diffusion centrale des rayons X, ont été faits en supposant les particules de noirs sphériques, ainsi que nous les montrent nos micrographies électroniques. Pour valeurs de la densité, nous avons fait les calculs pour $d = 1{,}85$ et $d = 2{,}00$.

Valeurs du diamètre de surface moyen d_A :

Echantillon	Valeurs de d_A en angströms				
	par microscopie	par adsorption d'azote		par diffusion centrale	
		$d = 1{,}85$	$d = 2{,}00$		
Statex B . . .	446	463	428	33	69
Carbolac 1 . .	135	32	30	56	78

Valeurs des aires :

Echantillon	Aires en m^2/g						
	par microscopie		par adsorption	par diffusion centrale			
				$d = 1.85$		$d = 2{,}00$	
	$d = 1{,}85$	$d = 2{,}00$					
Statex B . .	73	67	70	983	470	909	435
Carbolac 1. .	240	222	1 010	579	415	535	384

Note. — A partir des valeurs des rayons de giration R des particules, nous avons calculé les valeurs des rayons de giration des sphères équivalentes, puis le diamètre d_A au moyen de la formule :

$$d_A = 2R\sqrt{\frac{5}{3}}.$$

Les valeurs de d_A sont liées à la surface spécifique des particules sphériques, si les éléments diffusants sont en carbone, par la formule :

$$d_A = \frac{60\,000}{S.\rho}$$

ρ étant la densité vraie du noir.

Les valeurs des aires obtenues par la méthode de la diffusion centrale des rayons X sont beaucoup plus élevées que les valeurs obtenues par les autres méthodes relativement au noir « statex B » elles sont inférieures en ce qui concerne le noir « carbolac 1 ». La méthode d'adsorption d'azote à basse température donne directement la surface totale des particules, tandis que la méthode de la diffusion centrale donne l'aire des domaines homogènes pour l'hypothèse précédente.

Une surface spécifique de 1 010 m^2/g est l'indice d'une texture poreuse développée, porosité que ne peuvent révéler les micrographies électroniques.

Par contre, il y a bon accord entre les valeurs des aires obtenues par microscopie et par adsorption relativement au noir « statex B ». Cette concordance permet d'affirmer que le noir de carbone « statex B » possède des particules élémentaires non poreuses au sens littéral du terme, mais la méthode de la diffusion centrale montre, qu'en réalité, il doit exister dans cette masse compacte une pseudo-porosité constituée par des pores bouchés, inaccessibles aux molécules d'azote. Une telle porosité peut être définie par le terme « porosité fermée », alors qu'il s'agit d'une porosité ouverte dans le cas contraire. Les tailles de ces pores ne sont pas uniformes.

Si on compare les valeurs du diamètre moyen relatives au noir « carbolac 1 » obtenues par les méthodes de diffusion centrale, d'une part, et d'adsorption d'azote, d'autre part, on peut conclure que la concordance entre ces valeurs est bonne, compte tenu des hypothèses de base de ces méthodes, des erreurs expérimentales et du domaine de grandeur étudiée. La comparaison de ces valeurs avec la valeur obtenue par microscopie montre que la particule élémentaire a une aire interne propre qui peut être mesurée par adsorption et diffusion des rayons X aux petits angles, mais que ne peut déceler l'observation microscopique.

Ces considérations permettent de préciser la texture des noirs étudiés :

1) Le noir de carbone « statex B » est formé de particules sphériques compactes, homogènes, creusées de pores pour la plupart bouchés et de taille non uniforme.

2) Le noir « carbolac 1 » est formé de particules sphériques individualisées, creusées de pores de taille sensiblement uniforme.

ÉTUDE DE L'ALTÉRATION DE LA TEXTURE D'UN SOLIDE

Les méthodes précédemment utilisées pour caractériser la texture d'un solide divisé permettent ainsi de suivre l'évolution de cette texture lorsque le solide entre en réaction.

Nous avons appliqué ces méthodes à l'étude de l'altération de la texture de l'halloysite lorsqu'on attaque ce minéral par des solutions chlorhydriques aqueuses ou par le gaz chlorhydrique.

ATTAQUE DE L'HALLOYSITE PAR DES SOLUTIONS CHLORHYDRIQUES AQUEUSES

Processus d'attaque en phase liquide.

La métahalloysite de Djebel-el-Debar (Algérie), après purification par sédimentation à partir d'une suspension alcaline, fut attaquée par des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de concentrations variables.

Les autres facteurs influençant cette attaque : agitation, température (105° C), durée de l'opération (quatre heures) furent maintenus constants.

Les normalités des solutions d'acide chlorhydrique qui furent utilisées sont : 1 N, 3 N, 5 N, 7 N, 10 N. Nous désignerons le minéral de départ par H et les produits de l'attaque par H 1 N, H 3 N, etc... Après activation, ces produits furent lavés et séchés dans un dessiccateur à chlorure de calcium.

Etude expérimentale des produits de l'attaque.

Données des méthodes de microscopie électronique et d'adsorption d'azote. — Lors de l'examen au microscope électronique, la métahalloysite non activée se présente sous forme de bâtonnets plus ou moins

ouverts. L'acide chlorhydrique à faible concentration (1 N) ne semble pas affecter la surface extérieure des bâtonnets, tandis qu'à partir de

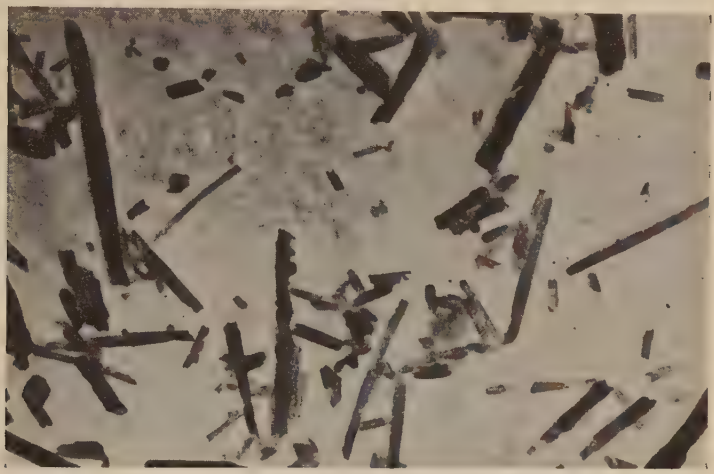


Fig. 9. — Echantillon H 3 N. G = 45 000.

la concentration 3 N, on assiste à une sorte de dégradation et de morcellement qui atteint son maximum pour les concentrations 5 N, 7 N. On voit alors des fragments de bâtonnets se détachant sur un

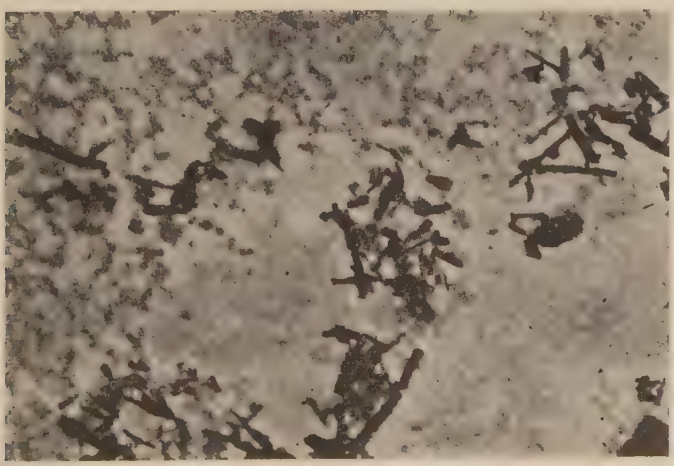


Fig. 10 — Echantillon H 5 N. G = 45 000.

fond de très petites particules qui semblent être des produits de destruction de ces bâtonnets. Pour la concentration 10 N, l'attaque est moins poussée, les bâtonnets sont moins dégradés et mieux conservés.

L'examen microscopique met ainsi en évidence l'existence d'une concentration d'acide chlorhydrique optimum pour laquelle le contact solide-liquide se fait le mieux.

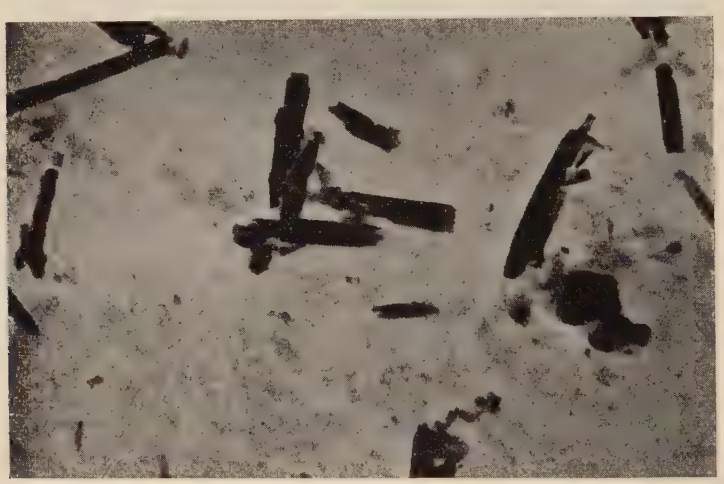


Fig 11. — Echantillon H 10 N. G = 45 000.

L'adsorption d'azote à basse température sur les surfaces accessibles de ces solides traités ou naturels conduit à des isothermes du type II (spécification de Brunauer (9)).

Le calcul des aires de ces échantillons selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (8) nous a donné les valeurs suivantes :

Echantillon	H	H 1 N	H 3 N	H 5 N	H 7 N	H 10 N
Aire en m^2/g . .	68	140	230	252	240	200

L'examen de ce tableau montre que l'attaque acide produit un accroissement très important de la surface spécifique qui double par action de l'acide 1 N, atteint son maximum pour les échantillons traités par les acides 5 N et 7 N, et décroît ensuite pour l'échantillon traité par l'acide 10 N. Là encore est mise en évidence l'existence d'une concentration optimum de l'acide.

Données de la méthode d'analyse thermopondérale. — L'halloysite (métahalloysite), qui contient des traces négligeables de cations parasites, a pour formule chimique $2SiO_2$, Al_2O_3, $2H_2O$. Les deux molécules d'eau se trouvent sous forme d'ions OH. L'analyse thermopondérale continue et à chauffage très lent, exécutée au moyen de l'appareil de Chevenard, permet de déterminer quantitativement l'eau de constitution et d'en déduire le taux de la phase à structure feuillitique conservée après attaque acide.

L'acide N détruit une quantité très faible de feuillets. Cette destruction croît rapidement en même temps que croît la concentration de l'acide, puis décroît lorsque la concentration de l'acide dépasse la valeur 7 N (3).

Ces résultats concordent avec les résultats donnés par les deux méthodes précédentes.

Données de la méthode Debye-Scherrer. — La comparaison des radiogrammes relatifs aux échantillons H, H 1 N, etc... permet de remarquer :

a) un affaiblissement progressif de la réflexion principale 001 ($d = 7{,}28$ Å).

On assiste même à une disparition totale pour les échantillons H 5 N et H 7 N ; les raies d'ordre supérieur conservent leurs intensités relatives, mais deviennent plus faibles et plus diffuses à mesure que la concentration du bain d'attaque croît.

b) l'apparition et le renforcement d'un halo de diffusion dû à SiO_2 lorsque la normalité du bain d'attaque croît ;

c) l'existence des raies caractéristiques de la métahalloysite, très peu intenses, dans le radiogramme relatif à l'échantillon H 10 N.

Données de la méthode de la diffusion centrale des rayons X. — Le tracé des courbes $\log I = f(\Sigma^2)$, relatives aux échantillons d'halloysite activés ou non, mène à des caractéristiques possédant toutes une partie rectiligne permettant de calculer sans ambiguïté le rayon de giration des particules différentes.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus relatifs aux échantillons étudiés.

Echantillon	H	H 1 N	H 3 N	H 5 N	H 7 N	H 10 N
Rayon de giration en angströms .	48	36,5	42	39	38	40

L'échantillon d'halloysite non traité diffuse fortement les rayons X aux petits angles et cette diffusion intense met en évidence un état de très fine division caractérisé par un rayon de giration de 48 angströms.

L'attaque de l'halloysite par l'acide chlorhydrique en milieu aqueux altère la caractéristique de diffusion $\log I = f(\Sigma^2)$ de l'halloysite originale et provoque une diminution du rayon de giration jusqu'à une valeur moyenne de 39 angströms. Cette modification de la caractéristique de diffusion correspond à un développement de la porosité.

Contribution apportée par la méthode de la diffusion centrale des rayons X dans l'étude de l'attaque acide de l'halloysite en milieu aqueux. — Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer la variation de la surface spécifique et de l'activité catalytique de l'halloysite lors de l'attaque acide en milieu aqueux et à chaud.

Certains auteurs ont envisagé la formation d'une phase nouvelle constituée par de la silice amorphe coexistant avec une phase argileuse. Le produit de l'attaque serait alors un mélange de deux phases que nous avons désignées par A et B.

Pour l'échantillon activé H 1 N, on a $b = 0{,}047$, valeur indiquant la destruction d'une très faible partie de A. En admettant exclusivement cette hypothèse, nous devons avoir une très faible augmentation de la surface spécifique. Il n'en est rien car le rapport $\frac{\text{aire de H 1 N}}{\text{aire de H}}$ est voisin de 2. L'apparition d'une nouvelle phase ne peut expliquer cet accroissement, pas plus que l'accroissement considérable de la diffusion centrale des rayons X et la diminution de la valeur du rayon de giration qui passe de 48 à 36,5 Å.

Mathieu (13) suppose que l'attaque acide fait apparaître des cavités sur la surface de l'halloysite, provoquant ainsi un accroissement de cette surface et de la diffusion centrale des rayons X.

Or, les échantillons activés H 5 N et H 7 N possèdent peu de particules à structure feuillitique, comparativement au nombre de particules résultant de la destruction des feuillets (3), destruction mise en évidence par la méthode Debye-Scherrer et l'analyse thermopondérale.

Une autre hypothèse proposée par Mering (14), explique le processus d'attaque en supposant que l'acide peut détruire des feuillets ou des groupes de feuillets entiers au sein des particules et diviser celles-ci en paquets contenant chacun un plus petit nombre de feuillets intacts. On retrouve la première hypothèse, avec possibilité de groupements de feuillets intacts.

Aucune de ces hypothèses ne permet d'expliquer d'une façon complète le processus d'attaque acide et d'interpréter nos résultats expérimentaux.

On peut dire que par attaque acide à faible concentration, l'accroissement de la surface spécifique et de la diffusion centrale des

rayons X peut s'expliquer à la fois par la formation de cavités et par la désagrégation de certains groupes de feuillets.

Par attaque acide à forte concentration, les cavités se forment sur toute la surface des feuillets qui perdent à la fois leur structure plane et leur périodicité. C'est alors qu'apparaît la phase B et, à partir d'une certaine concentration du bain en acide, la surface spécifique et le rayon de giration des particules diffusantes varient dans des limites très étroites.

Echantillon	H 3 N	H 5 N	H 7 N
Aire en m^2/g	230	252	240
Rayon de giration en angströms.	42	39	38

ATTAQUE DE L'ALLHOYSITE ET DE SES PRODUITS D'ACTIVATION PAR LE GAZ CHLORYDRIQUE

La métahalloysite et les produits de l'attaque de ce minéral par les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de concentration 3 N, 5 N, 7 N et 10 N, ont été soumis à l'action du gaz chlorhydrique.

Processus d'attaque en phase aqueuse.

Les échantillons sont contenus dans une nacelle en fibre traversée par un courant gazeux d'acide chlorhydrique produit dans le ballon d'un Soxhlet par chauffage d'un mélange d'acide chlorhydrique fumant et d'acide sulfurique, mélange où sont immergés des morceaux de chlorure de calcium. Les opérations durèrent chacune quatre heures. Les échantillons ainsi traités furent étudiés avant et après enlèvement de l'acide chlorhydrique retenu. Nous désignerons les échantillons par les symboles K, K 3 N, K 7 N et K 10 N (K étant H traité uniquement par ClH gaz).

Etude expérimentale des produits de l'attaque.

Données des méthodes de microscopie électronique, d'analyse thermopondérale et des radiogrammes Debye-Scherrer. — Lors de l'examen au microscope électronique, nous n'avons remarqué aucune différence

morphologique entre les échantillons traités ou non par le gaz chlorhydrique. L'action de ce gaz ne semble pas modifier l'aspect extérieur des particules des échantillons traités.

La diffraction des rayons X (méthode Debye-Scherrer) et l'analyse thermopondérale ne révèlent aucun changement de structure ou de composition.

Données de la méthode d'adsorption d'azote à basse température. — La détermination des volumes d'azote adsorbés en fonction des pressions relatives mène à des isothermes du type II (spécification de Brunauer (8)).

Le calcul des aires par la méthode B. E. T. (8) fournit les résultats suivants :

Echantillon	H	K	H 3 N	K 3 N	H 7 N	K 7 N
Aire en m^2/g. .	68	61	230	184	240	182

L'examen de ce tableau et la comparaison des résultats relatifs à un échantillon traité ou non par l'acide chlorhydrique montrent que l'attaque en phase gazeuse provoque une diminution de la surface spécifique de l'échantillon attaqué. Cette diminution des surfaces spécifiques est d'autant plus importante que les échantillons possèdent une grande surface spécifique initiale.

Données de la méthode de la diffusion centrale des rayons X. — Cette méthode est très sensible au traitement des échantillons par l'acide chlorhydrique en phase gazeuse.

Le minéral K diffuse les rayons X aux petits angles beaucoup moins que l'halloysite de départ H et il a fallu augmenter l'épaisseur de l'échantillon traversé par le faisceau de rayons X pour obtenir une diffusion qui soit assez intense pour être interprétable.

Nous avons étudié nos échantillons avant et après un long dégazage sous un vide de 10^{-5} mm de mercure et à 150° C, afin d'éliminer à peu près complètement le gaz chlorhydrique qui aurait pu être adsorbé. Nous avons obtenu les résultats suivants :

a) les caractéristiques de diffusion $\log I = f(\Sigma^2)$ ne sont pas modifiées par le dégazage ;

b) les échantillons non dégazés diffusent beaucoup moins les rayons X aux petits angles que les échantillons qui le sont. Ainsi, pour obtenir une densité photographique de 0,7 avec l'échantillon K 10 N dégazé, il a fallu employer une épaisseur de poudre de 1 mm et un temps de pose de 20 minutes. Pour le même échantillon

non dégazé, la même densité photographique fut obtenue avec une épaisseur de poudre de 1,2 mm et un temps de pose de 60 minutes.

L'adsorption du gaz chlorhydrique sur les aires internes délimitant les pores diminue le contraste électronique des particules argileuses avec le milieu ambiant et accroît le pouvoir absorbant de l'échantillon vis-à-vis des rayons X.

c) les valeurs des rayons de giration des éléments diffusants sont sensiblement augmentées par cette attaque, ainsi que le montre l'examen du tableau ci-dessous :

Echantillon	H	K	H 3 N	K 3 N	H 7 N	K 7 N	H 10 N	K 10 N
Rayon de giration en angströms . .	48	57	42	47.	38	48	40	46

Contribution apportée par la méthode de la diffusion centrale des rayons X dans l'étude de l'attaque acide de l'halloysite en phase gazeuse. — Là ou d'autres méthodes physico-chimiques n'apportent aucune indication, la méthode de la diffusion centrale des rayons X, associée à la méthode d'adsorption d'azote à basse température, permet de se rendre compte des changements de texture qui surviennent lors d'une activation de l'halloysite en phase gazeuse.

L'acide chlorhydrique gazeux agit presque uniquement sur les pores, les lacunes et les reliefs des minéraux soumis à son attaque. La méthode de la diffusion centrale donne une idée de l'augmentation de la taille des hétérogénéités de texture.

Le présent travail montre que dans le domaine des corps poreux, la méthode de la diffusion centrale des rayons X permet de préciser l'organisation spatiale des solides et de suivre l'évolution de cette organisation lorsque ces solides entrent en réaction.

Cette méthode est d'intérêt général car les méthodes dont nous disposons pour l'analyse des textures sont encore loin d'être suffisantes, soit pour définir des états de micro- ou de pseudo-porosité, soit pour suivre les changements intervenant dans l'organisation spatiale des solides lorsque ces solides entrent en réaction.

Nous remercions M. le Professeur Fert qui nous a permis d'utiliser son centre de Microscopie Electronique à la Faculté des Sciences de Toulouse et dont les conseils en cette microscopie nous ont été très précieux.

Laboratoire de Chimie Industrielle
de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Guinier. — *Thèse Paris*, 1939.
(2) H. Brusset. — *Thèse Paris*, 1947.
(3) M. Makki. — *Thèse Paris*, 1953.
(4) B. Imelik, S. Teichner et Y. Carteret. — *J. de Chim.-Phys* , septembre-octobre 1951, **48**, nos 9-10, 438-446.
(5) R. Zsigmondy. — *Traité de Chimie colloïdale*, Paris 1926.
(6) H. Brusset. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 319.
(7) D. G. Drummond. — *Journal of the Royal Microscopical Society*, mars 1950.
(8) S. Brunauer. — *The adsorption of gases and vapours*. Oxford Univers. Press., 1945.
(9) C. G. Shull, P. B. Elkin and L. C. Roess. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1410.
(10) B. Le Rat. — *Thèse Paris*, 1954.
(11) J. Biscoe et B. E. Warren. — *J. of appl. Phys.*, 1942, **13**, 364-371.
(12) H. Brusset et M. Makki. — *C. R.*, 1953, **236**, 701-703.
(13) MM. Mathieu. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 531.
(14) J. Mering. — *Colloque international sur les réactions dans l'état solide*, Paris, 1948.
(15) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **50**, 309.
(16) P. H. Emmett et Thomas de Witt. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1941, **13**, 28.
(17) R. B. Anderson et P. H. Emmett. — *J. Appl. Phys.*, 1948, **19**, 357.

LES RÉACTIONS DU SULFOCYANOGÈNE EN SÉRIE ACÉTYLÉNIQUE (*)

Par Mlle LIERMAIN

INTRODUCTION

Parmi les radicaux agissant à la manière des halogènes, le sulfocyanogène occupe une place prépondérante. Il est capable de s'additionner aux composés non saturés et aussi de se substituer dans certaines molécules. Si son action sur les éthyléniques a été très étudiée, son comportement vis-à-vis des acétyléniques n'a fait l'objet que de travaux très restreints. Le but de ce travail est d'approfondir cette question. Après un rappel des propriétés physico-chimiques essentielles du sulfocyanogène, nous envisagerons les conditions de sa fixation sur différents composés acétyléniques, que nous comparerons à celles des halogènes et aussi à son action sur les dérivés éthyléniques correspondants.

PREMIÈRE PARTIE

LE SULFOCYANOGÈNE. GÉNÉRALITÉS

Entrevu par Liebig (1) qui s'efforça sans succès de le préparer, le sulfocyanogène aussi désigné sous le nom de thiocyanogène, rhodane, rhode, ne fut isolé qu'en 1919 par Söderbäck (2) qui, reprenant les expériences de Linnemann (3) et de Schneider (4), l'obtint à l'état cristallisé. Pratiquement ce sont ses solutions qui sont utilisées.

Propriétés physiques. — Söderbäck réussit à isoler le sulfocyanogène à l'état pur par action des halogènes sur les sulfocyanates à une

---

(*) Thèse soutenue le 18 décembre 1953 pour le doctorat en Pharmacie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.

(1) Liebig, *Pogg. Ann.*, 1829, **15**, 548.

(2) Söderbäck, *Lieb. Ann.*, 1919, **419**, 217.

(3) Linnemann, *Lieb. Ann.*, 1861, **20**, 36.

(4) Schneider, *Pogg. Ann.*, 1866, **129**, 634.

température de l'ordre de — 70°. Il se présente alors sous forme de cristaux blancs, appartenant au système rhombique, fondant à — 3° et donnant au delà de cette température une huile visqueuse qui se transforme rapidement à la température ordinaire en un produit amorphe rouge brique, insoluble dans les solvants usuels, probablement un polymère du sulfocyanogène, le parasulfocyanogène. Ce dernier apparaît aussi dans les solutions, surtout quand elles sont concentrées. Le sulfocyanogène est soluble dans les solvants organiques. Les mesures cryoscopiques effectuées permettent de lui attribuer la formule $(SCN)_2$.

Propriétés chimiques. — Le sulfocyanogène présente les caractères d'un halogène; son électronégativité le place entre le brome et l'iode, propriété mise à profit dans sa préparation et son dosage; il est déplacé des sulfocyanates par le chlore et le brome, il est capable de déplacer l'iode des iodures. Il est décomposé par l'eau en donnant les acides sulfocyanique, cyanhydrique et sulfurique :

$$NCS - SCN + HOH \rightarrow NCS - O^- + SCN^-$$
$$2NCS - O^- \rightarrow SCN^- + NCSO_2^-$$
$$NCS - O^- + NCS - O_2^- \rightarrow SCN^- + NCS - O_3^-$$
$$NCS - O_3^- + HOH \rightarrow CN^- + SO_4^-.$$

Comme les halogènes, le sulfocyanogène donne, nous l'avons déjà indiqué, des réactions d'addition et de substitution avec différents composés organiques. Nous rappellerons brièvement celles qui ont été étudiées par de nombreux auteurs, en particulier, Kaufman ([5]), Kassilchik ([6]), Brus et Mesnard ([7]).

RÉACTIONS DE SUBSTITUTION

Les réactions de substitution s'observent dans les séries aromatique et hétérocyclique ainsi que dans certains composés de la série grasse.

Séries aromatique et hétérocyclique.

Carbures. — Quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère, le benzène et le naphtalène sont incapables de réagir directe-

([5]) Kaufman, *Ber. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 390 ; Kaufman et Gœring, *ibid.*, 1926, **59**, 187 ; Kaufman et Liepe, *Ber. Pharm. Ges.*, 1923, **33**, 139 ; Kaufman et Weber, *Arch. Pharm.*, 1929, **267**, 192.

([6]) Krassilchik, *Ann. Comb. Liquides*, 1935, 937.

([7]) Brus et Mesnard, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 816 ; 1938, **5**, 18, 224, 1603 ; 1939, **6**, 470 ; Mesnard, *Thèse doct. Sc. Phys.*, Bordeaux, 1939.

ment avec le sulfocyanogène. Par contre, les carbures polynucléaires ([8]), benzopyrène, benzanthracène, méthylcholanthrène, donnent des dérivés monosubstitués.

En ce qui concerne les carbures hétérocycliques, l'action du sulfocyanogène n'est pas constante. Le pyrrole, l'indole, le carbazole, sont capables de donner des dérivés de substitution, ce qui, au contraire, est impossible avec le thiofène.

Dérivés fonctionnels. — L'introduction, dans la molécule, de différents groupements capables de céder des électrons, permet au sulfocyanogène de se substituer à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Les plus importants sont les groupements phénols et amine.

Fonction phénol. — Le sulfocyanogène se fixe en para ou, si cette position n'est pas libre, en ortho ([9]) par rapport à la fonction phénol, dont le blocage par un radical alcoyle semble inhiber la réaction de substitution. Cependant, ce fait n'est pas général puisque l'on a réussi à obtenir un dérivé substitué à partir des éthers oxydes des naphtols. Si le phénol comporte des substituants tels que Cl, NO_2, ceux-ci s'opposent à l'action du sulfocyanogène. Par contre, les dérivés azotés (pyridine, pyrimidine, quinoléine), possédant une fonction phénol, donnent des dérivés sulfocyanés substitués.

Fonction amine. — Les monoamines aromatiques se comportent vis-à-vis du sulfocyanogène comme les phénols. La substitution se fait en para, ou, à défaut, en ortho; ainsi avec l'aniline on obtient la sulfocyano-4 aniline, avec l'orthotoluidine, la sulfocyano-4 orthotoluidine avec l'acide anthranilique, l'acide sulfocyano-5 anthranilique ([10]). L'acétylation de la fonction amine semble empêcher la réaction ([11]). Les diamines donnent des dérivés disubstitués quelles que soient les positions relatives des fonctions aminées. Comme pour les phénols, les dérivés azotés tels que pyridine, pyrimidine, quinoléine, présentant une fonction amine dans leur molécule sont capables de donner des composés monosulfocyanés. Dans tous les cas, la constitution du dérivé sulfocyané peut être établie en identifiant l'aminophénol obtenu par action de la potasse. Par conséquent, en séries aromatique et hétérocyclique le sulfocyanogène se comporte comme s'il était indifférent vis-à-vis de la fonction amine, qui, par contre, en série grasse, réagit comme nous allons maintenant l'exposer.

([8]) Wood et Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2323.

([9]) Zaboey et Kudratzev, *Gen. Chem. U. R. S. S.*, 1935, **5**, 1607 ; *C. A.*, 1936, **30**, 2182.

([10]) Likhosherstov et Petrov, *Gen. Chem. U. R. S. S.*, 1933, **3**, 183, 759 ; *C. A.*, 1934, **28**, 1677, 2690.

([11]) Brewster et Dains, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1364.

Série grasse.

Les réactions de substitution relativement rares en série grasse, intéressent surtout les amines et les thiols.

Amines. — Avec les amines primaires et secondaires on obtient des sulfocyanamines d'une part, des sulfocyanates d'amines d'autre part ([12]) :

$$3RNH_2 + 2(SCN)_2 \rightarrow RN(SCN)_2 + 2(RNH_2, SCNH)$$
$$2R_2NH + (SCN)_2 \rightarrow R_2NSCN + R_2NH, SCNH.$$

Il est probable que des réactions identiques se passent en série aromatique, mais avec le dérivé sulfocyané substitué. L'acide sulfocyanique formé décomposerait la sulfocyanamine sulfocyanée, le sulfocyanogène se polymérisant au fur et à mesure de sa libération :

$$ArNH_2 + (SCN)_2 \rightarrow Ar\begin{cases} SCN \\ NH_2 \end{cases} + SCNH$$

$$Ar\begin{cases} SCN \\ NH_2 \end{cases} + 2(SCN)_2 \rightarrow Ar\begin{cases} SCN \\ N(SCN)_2 \end{cases} + 2SCNH$$

$$Ar\begin{cases} SCN \\ N(SCN)_2 \end{cases} + 3SCNH \rightarrow Ar\begin{cases} SCN \\ NH_2, SCNH \end{cases} + 2(SCN)_2.$$

Thiols. — Le sulfocyanogène se combine à l'hydrogène des thiols suivant la réaction ([13]) :

$$RSH + (SCN)_2 \rightarrow RS - SCN + SCNH.$$

Remarque. — *a*) L'ammoniac lui-même est capable de réagir avec le sulfocyanogène ; la réaction se passe en deux temps :

$$\text{I} \quad NH_3 + 3(SCN)_2 \rightarrow 6SCNH + N_2\uparrow$$
$$\text{II} \quad 3NH_3 + 6SCNH \rightarrow 6SCNNH_4.$$

Lorsque tout le sulfocyanogène a réagi (I), l'acide sulfocyanique se combine à l'ammoniac (II). Le produit final est donc du sulfocyanate d'ammonium. Mais il est possible, en opérant dans des conditions de température différentes, d'obtenir le composé $NCS - NH_2$, qui, instable, explose à 0° en même temps que se forme l'acide $NCS - OH$.

([12]) Lecher, Wittwer et Speer, *Ber. Chem. Ges.*, 1923, **56**, 1104.
([13]) Lecher et Wittwer, *Ber. Chem. Ges.*, **55**, 1474.

b) Le sulfocyanogène se substitue à l'hydrogène de l'acide sulfhydrique pour donner du sulfure de sulfocyanogène ([14]) :

$$SH_2 + 2(SCN)_2 \rightarrow S(SCN)_2 + SCNH.$$

RÉACTIONS D'ADDITION

Composés éthyléniques. — Le sulfocyanogène donne facilement des dérivés d'addition avec les composés non saturés, les fonctions pouvant exister dans la molécule exerçant, suivant les cas, une action favorisante ou empêchante. Nous exposerons cette question en détail dans la cinquième partie. Nous indiquerons seulement ici le cas particulier des carbures diéthyléniques, sur lesquels nous n'aurons pas l'occasion de revenir. Des travaux de Bruson et Calvert ([15]), puis de Krassilchik (*loc. cit.*), et enfin de Muller et Freytag ([16]), de Brus et Mesnard (*loc. cit.*), il résulte que, lorque les doubles liaisons ne sont pas conjuguées, la réaction est normale et on obtient des dérivés saturés tétrasulfocyanés ; mais, dans le cas de conjugaison, la saturation totale nécessite l'emploi de solutions de sulfocyanogène très concentrées. Avec le réactif couramment employé il ne se fixe qu'une molécule de sulfocyanogène et il se forme un composé disulfocyané éthylénique. C'est d'ailleurs le seul que l'on puisse isoler quelles que soient les conditions expérimentales.

Composés acétyléniques. — Les recherches effectuées jusqu'à ce jour en série acétylénique font admettre la fixation d'une molécule seulement de sulfocyanogène sur la triple liaison. Le nombre des composés étudiés est très restreint : acétylène ([17]) sur lequel nous reviendrons, heptyne, dont Mesnard ([18]) a simplement déterminé l'indice de sulfocyanogène, phénylacétylène et tolane dont Söderbäck ([16]) a préparé les dérivés sulfocyanés. Quant à l'influence des groupements fonctionnels ils n'ont pas été envisagés. Nous voyons donc, en définitive, que, seuls parmi les principaux composés organiques susceptibles de réagir avec le sulfocyanogène, les acétyléniques ont été indiscutablement négligés. C'est pourquoi nous nous sommes proposé de combler cette lacune. Nos recherches ont nécessité tout d'abord la mise au point d'un réactif adapté à ce cas particulier. Les composés acétyléniques étant rarement des produits commerciaux, nous avons dû préparer nous-même la presque totalité de ceux que

([14]) Lecher et Wittwer, *Ber. Chem. Ges.*, **55**, 1481 ; Lecher et Gœbel, *Ibid.*, 1486.
([15]) Bruson et Calvert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1735.
([16]) Muller et Freytag, *Ber. Chem. Ges.*, 1922, **65**, 3549.
([17]) Söderbäck, *Lieb. Ann.*, 1925, **443**, 142.
([18]) Mesnard, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1625.

nous avons étudiés. Les synthèses nécessaires ont considérablement augmenté les difficultés de notre travail dont elles constituent une part importante.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION ET EMPLOI DES SOLUTIONS DE SULFOCYANOGÈNE

Il semble que Liebig soit le premier qui ait essayé de préparer du sulfocyanogène en faisant passer un courant de chlore sur les sulfocyanates de mercure, de plomb ou de potassium à l'état sec, mais il n'obtint dans ces conditions que du trichlorure de cyanogène et du chlorure de soufre. Si l'on fait passer le chlore dans une solution aqueuse de sulfocyanate de potassium, il ne se forme qu'un mélange de composés non définis. Un peu plus tard Linnemann, puis Schneider, faisant réagir l'iode sur le sulfocyanate d'argent en suspension dans l'éther ordinaire, ne parvinrent pas à identifier le sulfocyanogène. C'est Söderbäck qui, en remplaçant l'éther ordinaire par l'éther absolu, réussit à l'obtenir en solution. La réaction est limitée et l'excès d'halogène doit être éliminé par agitation avec du mercure :

$$2I + 2SCN - Ag \rightarrow 2IAg + (SCN)_2.$$

C'est d'ailleurs à partir de cette solution que Söderbäck isola les cristaux dont il a déjà été question. Différentes méthodes ont été proposées depuis lors. Elles peuvent être rangées en deux groupes.

Méthodes par électrolyse.

Electrolyse à basse température de solutions concentrées de sulfocyanates alcalins ([19]) ([20]) ([21]), et en particulier de sulfocyanate d'ammonium.

Méthodes par voie chimique.

De nombreuses méthodes ont été décrites. C'est à l'action du brome sur le sulfocyanate de plomb qui se sont ralliés la plupart des

([19]) Kerstein et Hoffmann, *Ber. Chem. Ges.*, 1924, **57**, 491.
([20]) Neu, *Ber. Chem. Ges.*, 1939, **72**, 1505.
([21]) Melinkov, Sklyarenko et Cherkasova, *Gen. Chem. U. R. S. S.*, 1939, **9**, 1819 ; *C. A.*, 1940, **34**, 3699.
([22]) Voir aussi Jones et Fleck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2018.

auteurs ([22]) ; nous avons nous-mêmes retenu cette technique en y apportant quelques modifications nécessitées par la nature même de nos recherches.

Description de la méthode

Choix du solvant. — Le choix du solvant en présence duquel est préparé le sulfocyanogène est assez délicat, car, en dehors de différents facteurs tels que lumière, température, concentration, présence d'eau, la stabilité des solutions est fonction de la nature des solvants. De toutes façons, il est indispensable d'opérer en milieu absolument anhydre. Pour les solvants neutres on procède à une déshydratation préalable par contact avec du sodium ou du chlorure de calcium selon les cas. L'acide acétique est distillé en présence d'anhydride acétique. Il faut, d'autre part, pouvoir préparer des solutions de sulfocyanogène concentrées et suffisamment stables, le temps de contact entre le réactif et le composé à étudier pouvant durer 24 heures. Nous avons déterminé le titre maximum qu'il soit possible d'atteindre avec différents solvants ainsi que sa variation avec le temps ([23]).

Si l'on cherche pour chaque solvant à préparer des solutions plus concentrées, on assiste à une polymérisation presque instantanée du sulfocyanogène se traduisant par l'apparition d'un abondant précipité rouge amorphe, le titre se trouvant spontanément ramené à 2N.

Solvants	Titre maximum	Titre au bout de	
		24 h	48 h
Acide acétique	2 N	2 N	2 N
Ether	2 »	2 »	2 »
Benzène	1,8 »	1,8 »	1,5 »
Chloroforme	1,4 »	1,3 »	0,5 »
Acétate d'éthyle	1,5 »	0,9 »	0,4 »
Tétrachlorure de cabone . .	0,5 »	0,2 »	0
Ether de pétrole.	Réaction violente, polymérisation rapide.		

D'ailleurs, une baisse de titre avec le temps s'accompagne également d'une polymérisation plus ou moins intense. Ainsi tandis que le tétrachlorure de carbone et l'éther de pétrole sont à rejeter, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acétate d'éthyle permettent l'obtention de solutions assez concentrées, mais stables pour les deux premiers

([23]) Mesnard et Liermain, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1952, 87.

seulement. Le benzène constitue le solvant de choix, il présente les mêmes avantages que l'acide acétique et, de plus, celui d'être neutre et volatil. Cette dernière propriété le rend préférable pour la préparation des dérivés sulfocyanés. C'est lui que nous avons utilisé dans toutes nos expériences.

Obtention de solutions de sulfocyanogène.

— Préparation du sulfocyanate de plomb. — Il est préparé par double décomposition, entre le nitrate de plomb et le sulfocyanate de potassium :

$$2SCN^- + Pb^{++} \rightarrow (SCN)_2Pb.$$

On mélange les deux sels en solution à raison de 170 g du premier pour 100 g du second ; le précipité obtenu est recueilli sur filtre sans pli, lavé, séché et conservé dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique.

— Préparation de la solution de sulfocyanogène. — Le sulfocyanogène est déplacé du sulfocyanate de plomb par action du brome :

$$Br_2 + (SCN)_2Pb \rightarrow Br_2Pb + (SCN)_2.$$

On introduit dans une fiole d'Erlenmeyer le sulfocyanate de plomb en excès, on ajoute le solvant et enfin la quantité de brome calculée d'après l'équation. On agite. La coloration due au brome disparaît rapidement ; cependant le liquide final est rarement incolore, mais le plus souvent jaune par suite d'une légère polymérisation du sulfocyanogène. On filtre et on complète au volume désiré. Le tableau suivant indique les quantités de sulfocyanate de plomb et de brome nécessaires en fonction du titre du réactif à obtenir.

Titre	$(SCN)_2Pb$ (en g)		Br_2 (en g)
	Théorique	Réel	
100 ml 0,5 N	8,07	10	4
— 0,66 »	10,7	13,3	5,3
— »	16,1	20	8
— 2 »	32,3	40	16

Dosage du sulfocyanogène. — Si le sulfocyanogène est déplacé de ses sels par le brome, il est lui-même capable de libérer quantitativement l'iode des iodures à l'exception des iodures d'argent et de mercure. Alors que la première de ses propriétés permet de le préparer facilement, la seconde rend très simple son dosage :

$$2I^- + (SCN)_2 \rightarrow 2SCN^- + I_2.$$

Une prise d'essai de la solution de sulfocyanogène est additionnée d'un excès d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 préparée en dissolvant 10 g de sel dans 10 cm³ d'eau environ et en complétant à 100 cm³ avec de l'alcool à 95°. L'iode libéré est alors titré au moyen de thiosulfate de sodium 0,1N.

Détermination des indices. — Nous préparons une solution benzénique de la substance de titre tel que le prélèvement soit de 1 cm³.

Cette méthode a l'avantage :

a) d'éviter une pesée pour chaque essai et par suite de permettre un très grand nombre de dosages pour la même substance ;

b) de diminuer l'erreur de pesée par suite du poids relativement élevé de la prise d'essai.

Dans un flacon à large ouverture de 150 cm³ environ, bouchant à l'émeri, on introduit 10 cm³ de la solution benzénique de sulfocyanogène puis 1 cm³ de la solution benzénique du composé à étudier. Dans un deuxième flacon nous procédons à un essai témoin sur le même volume de solution de sulfocyanogène auquel, pour plus de sécurité, nous ajoutons 1 cm³ de benzène. Au bout d'un temps variable suivant les cas, on ajoute dans chaque flacon 10 cm³ de la solution d'iodure de potassium et titre l'iode ainsi libéré. Soient p le poids de la substance, N le nombre de centimètres cubes de $S_2O_3Na_2$ 0,1N trouvé dans le témoin, n le nombre de centimètres cubes trouvé dans l'essai de la substance, $\frac{N - n \times 1{,}27}{p}$ représente l'indice de sulfocyanogène exprimé en grammes d'iode pour 100 g de composé. Il ne s'agit pas, en effet, dans la pratique, de la quantité de sulfocyanogène utilisée. On transpose, conventionnellement, les résultats en iode.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DU SULFOCYANOGÈNE SUR LES CARBURES ACETYLÉNIQUES

Chapitre premier

Indices de sulfocyanogène.

Le mécanisme de la fixation du sulfocyanogène est le même en série acétylénique qu'en série éthylénique. Il résulte de la polarité de la triple liaison et de l'ionisation de la molécule de sulfocyanogène en un ion SCN^+ et en un ion SCN^- par suite de la rupture d'un octet

d'un seul atome de soufre. Nous admettons dès maintenant, comme le montrent nos résultats exposés ultérieurement, que la triple liaison n'est pas totalement saturée :

$$NCS-SCN \rightarrow (SCN)^+ + (SCN)^-$$
$$R-C\equiv C-H \rightarrow RC^+ = C-H^-$$
$$(SCN)^+ + (SCN)^- + RC^+ = C-H^- \rightarrow R-\underset{|}{\overset{SCN}{C}}=\underset{|}{\overset{SCN}{CH}}$$

Nous envisagerons d'abord la fixation du sulfocyanogène par l'acétylène lui-même et différents carbures acétyléniques, puis l'influence des substituants et des groupements fonctionnels sur la réaction. Nous avons d'autre part étudié la substitution possible du sulfocyanogène sur un carbone triplement lié en le faisant réagir sur un dérivé métallique ou organométallique. Tous nos essais ont été effectués avec une solution de sulfocyanogène 2/3N.

I. — Acétylène. — On ne peut songer à déterminer l'indice de sulfocyanogène de l'acétylène, du fait de l'état physique de ce composé. On doit se borner à la préparation du dérivé sulfocyané qui sera envisagé au chapitre II. Par contre l'étude des homologues supérieurs est parfaitement réalisable, en série grasse et en série aromatique.

II. — Carbures acétyléniques aliphatiques ([24]). — Nous n'avons étudié que l'heptyne et l'octyne.

a) *Heptyne.* C_7H_{12}. Préparée selon Bourguel ([25]) :

$$Eb_n = 102^\circ ; \quad d_{19} = 0{,}750 ; \quad n_D^{19} = 1{,}418.$$

Indice trouvé : 257 ; calculé : 264,5.

b) *Octyne.* C_8H_{14}. Préparée selon Bourguel ([26]) :

$$Eb_n = 126^\circ ; \quad d_{19} = 0{,}760 ; \quad n_D^{19} = 1{,}424.$$

Indice trouvé : 220 ; calculé : 230,9.

Pour ces deux carbures, la fixation du sulfocyanogène est totale au bout d'une heure.

III. — Carbures acétyléniques aromatiques. — Carbures étudiés : phényl-éthyne, phényl-1 propyne-1, phényl-1 propyne-2, phényl-1 butyne-1, phényl-1 butyne 3.

a) *Phényl-éthyne ou phénylacétylène.* C_8H_6. Préparé selon Bourguel ([27]) :

$$Eb_n = 142^\circ\text{-}143^\circ ; \quad d_{20} = 0{,}930 ; \quad n_D^{20} = 1{,}548.$$

([24]) Mesnard, R. Golse et Liermain, *Bull. Soc. Pharm. Marseille*, 1952, 48.
([25]) Bourguel, *Ann. Chimie*, 1925 [20], **3**, 223, 229.
([26]) Bourguel, *Ann. Chimie*, 382.
([27]) Bourguel, *Ann. Chimie*, 1925 [10], **3**, 225.

b) *Phényl-1 propyne-1*. C_9H_8. Préparé selon Nef ([28]) :

$$Eb_n = 181^\circ\text{-}182^\circ.$$

c) *Phényl-1 propyne-2*. C_9H_8. Préparé selon Bourguel ([25]) :

$$Eb_9 = 59^\circ5\text{-}60^\circ ; \quad d_{20} = 0{,}888 ; \quad n_D = 1{,}502.$$

d) *Phényl-1 butyne-1*. $C_{10}H_{10}$. Préparé selon Truchet ([29]) :

$$Eb_n = 201^\circ\text{-}203^\circ ; \quad d_{20} = 0{,}923.$$

e) *Phényl-1 butyne-3*. $C_{10}H_{10}$ préparé selon Bert, Dorier et Lamy ([30]) :

$$Eb_{15} = 83^\circ ; \quad d_4^0 = 0{,}928 ; \quad n_D^{14} = 1{,}518.$$

Les indices sont les suivants :

	Indices	
	Trouvés	Calculés
	—	—
Phényl-éthyne C_8H_6	241 (1/2 h)	249
Phényl-1 propyne-1 C_9H_8 . . .	209 (1 h)	218,9
Phényl-1 propyne-2 C_9H_8 . . .	208 (1 h)	218,9
Phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_{10}$ . . .	186 (1 h)	195,3
Phényl-1 butyne-3 $C_{10}H_{10}$ . . .	185 (1 h)	195,3

Les carbures acétyléniques fixent donc facilement une molécule de sulfocyanogène sur leur triple liaison.

Chapitre II

Préparation des dérivés sulfocyanés des carbures acétyléniques.

Nous avons cherché à préparer les dérivés disulfocyanés des composés acétyléniques que nous avons mis en expériences. Nous avons isolé les dérivés de l'acétylène, du phénylacétylène et du diphénylacétylène déjà décrits par Söderbäck.

Acétylène. — Kaufman faisant passer un courant d'acétylène dans une solution contenant à la fois de l'iode et du sulfocyanogène obtint une huile jaune se décomposant rapidement avec dégagement d'iode et qu'il est impossible de distiller même sous une pression réduite. Après reprise à la ligroïne il réussit à isoler sans l'identifier une substance cristallisée, F : 80°. Söderbäck opéra à 0°, à la lumière et en présence de sulfocyanogène seul, en solution benzénique. Il obtint ainsi deux composés, l'un cristallisé F = 97°-98°5, l'autre liquide $d = 1{,}3$. Il est possible de passer de l'un à l'autre par expo-

([28]) Nef, *Lieb. Ann.*, 1899, **310**, 333.
([29]) Truchet, *Ann. Chim.*, 1931 [10], **16**, 327.
([30]) Bert, Dorier et Lamy, *C. R.*, 1925, **181**, 555.

sition à la lumière de leur solution benzénique saturée en sulfocyanogène. Il s'établit un équilibre en sorte que, à partir d'un des composés, on obtient un mélange des deux. L'analyse montra qu'il s'agissait dans les deux cas d'un dérivé disulfocyané, c'est-à-dire d'un disulfocyanoéthylène. Se basant sur le fait que le dérivé diiodé de l'éthylène se présente sous deux formes isomères, l'une cis, liquide, l'autre trans, solide, il conclut que le dérivé cristallisé est un dérivé trans, tandis que le composé liquide est un composé cis. Nous avons nous-même procédé de la façon suivante, en utilisant l'acétylène comprimé livré par le commerce. Nous l'avons purifié par barbotages successifs dans quatre solutions : solution concentrée d'hydrosulfite de sodium ; solution sulfochromique (chromate de potassium : 10 g ; acide sulfurique : 10 cm³, eau, q. s. p. 100 cm³) ; solution nitrique de nitrate de cuivre ($(NO_3)_2Cu$: 10 g ; NO_3H : 10 cm³ ; eau, q. s. p. : 100 cm³) ; puis nous l'avons desséché par passage sur chlorure de calcium fondu. Le gaz vient alors barboter dans trois flacons de Durand reliés entre eux et contenant chacun 100 cm³ environ d'une solution benzénique de sulfocyanogène 2/3N. Les expériences sont conduites à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. Pour cela les flacons de Durand sont soigneusement enveloppés dans du papier noir. Nous avons maintenu un courant lent (environ une bulle par seconde) pendant 5 heures. Les solutions benzéniques sont alors rassemblées. On laisse évaporer le solvant spontanément. Il reste comme résidu une masse rouge contenant évidemment du sulfocyanogène polymérisé. On reprend par le benzène, filtre, évapore à nouveau. Il reste des cristaux jaunes que l'on reprend par l'eau bouillante. Par refroidissement il apparaît un composé cristallisé blanc, $F = 97°$. Le soufre a été dosé suivant la technique de Mesnard (*loc. cit.*). Une prise d'essai comprise entre 0,10 g et 0 30 g est dissoute à l'ébullition, dans un ballon à large ouverture, dans 10 cm³ d'acide azotique concentré en présence de 1 g de nitrate de potassium. On laisse refroidir et laisse en contact pendant 12 heures. Le ballon est alors recouvert d'un entonnoir et on chauffe pendant 2 heures. On évapore l'acide, on en ajoute encore 10 cm³, évapore à nouveau. On dissout le résidu dans de l'eau distillée, alcalinisée avec de l'ammoniaque, puis acidifie avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; le sulfate de potassium qui a pris naissance est précipité à l'état de sulfate de baryum par addition d'une solution de chlorure de baryum à 10 p. 100. 1 g de sulfate de baryum correspond à 0,24899 g de sulfocyanogène. 0,15 g de composé analysé a donné 0,493 g de sulfate. D'où, S p. 100 calculé pour le disulfocyanoéthylène, $C_4H_2N_2S_2$: 45,10 ; trouvé = 45,20. Il s'agit donc du trans disulfocyanoacétylène de Söderbäck. Nous n'avons pas observé dans ces conditions de composé huileux.

$$HC \equiv CH + (SCN)_2 \rightarrow NCS - HC = CH - SCN.$$

Par conséquent pour l'acétylène, comme pour l'ensemble des acétyléniques, la fixation du sulfocyanogène ne va pas au delà d'une molécule pour une triple liaison.

II. — Phénylacétylène. — Par mélange de solutions benzéniques de sulfocyanogène et de phénylacétylène nous avons obtenu après évaporation du solvant un résidu cristallisé mélangé à du sulfocyanogène polymérisé. Nous avons repris par l'éther, évaporé à nouveau. Les cristaux sont finalement dissous dans l'alcool à 60° à chaud. Par refroidissement on obtient des aiguilles blanches de disulfocyanoéthylène, F = 67°-68°. L'analyse a donné 0,317 g de sulfate de baryum pour 0,15 g de substance. D'où S p. 100 calculé pour le disulfocyanophényléthylène, $C_{10}H_6N_2S_2$: 29,29 ; trouvé : 29,02. Nos résultats sont en accord avec ceux de Sö lerbäck qui, comme nous, n'a obtenu qu'un composé. Traités comme il a été indiqué pour l'acétylène, c'est-à-dire exposés à la lumière après dissolution dans une solution benzénique de sulfocyanogène, les cristaux se transforment partiellement en une huile visqueuse, que Söderbäck considère comme un dérivé cis, tandis que les cristaux représentent le dérivé trans. Le même auteur a également isolé le disulfocyanodiphényléthylène à partir du diphénylacétylène ou tolane. Il se présente sous forme de prismes incolores, F = 194° 195°.

Chapitre III

Essai de substitution du sulfocyanogène dans les carbures acétyléniques.

Les carbures acétyléniques vrais se différencient des carbures éthyléniques par la présence d'un hydrogène mobile substituable par un métal (sodium par exemple) et susceptible de réagir sur un organomagnésien. Nous avons recherché si le sulfocyanogène est capable, comme les halogènes, de réagir sur eux pour donner un dérivé sulfocyané monosubstitué ayant conservé la triple liaison :

$$R - C \equiv C - SCN.$$

Nous avons pris pour exemple le phénylacétylène.

Action du sulfocyanogène sur le phénylacétylène sodé. — Nous avons traité 15 g de phénylacétylène par du sodium pulvérulent en quantité équimoléculaire, puis nous avons ajouté un excès de solution benzénique de sulfocyanogène de titre voisin de 2/3N, soit environ 500 cm³. Le mélange prend instantanément une teinte jaune brunâtre. Nous avons prélevé une partie de la fraction insoluble qui a été lavée au benzène puis à l'éther dans le but d'enlever toute trace

de sulfocyanogène, puis reprise par l'eau. La solution aqueuse filtrée abandonne par évaporation un résidu minéral donnant les réactions de l'ion SCN^- et de l'ion Na^+. Nous avons alors ajouté 100 ml d'eau environ dans le ballon où a été effectuée la réaction. La couche aqueuse est éliminée, le solvant abandonné à l'évaporation spontanée. Il reste une huile et un résidu solide dont la coloration fait penser à du sulfocyanogène polymérisé. On le reprend par l'éther qui laisse effectivement un composé insoluble. On obtient après évaporation de l'éther une huile brunâtre que nous avons distillée sous 2 mm. Entre 80° et 90° nous avons recueilli 1 g environ d'une huile légèrement jaune, dont l'indice de réfraction varie rapidement avec le temps et ne peut être pris comme critère de pureté. Considérant la formation de sulfocyanate de sodium, nous avons supposé que ce composé était constitué soit par du monosulfocyanophénylacétylène, soit par du trisulfocyanoéthylène, soit par un mélange des deux. Seul le dosage du soufre pouvait nous apporter les précisions utiles. Or, contrairement à ce que nous attendions, le composé obtenu *ne contient pas de soufre.*

Action du sulfocyanogène sur le phényléthynyl magnésium. — Nous avons fait agir le phénylacétylène sur le bromure d'éthylmagnésium. Au magnésien ainsi obtenu en solution éthérée nous avons ajouté la solution benzénique de sulfocyanogène. Il est apparu immédiatement une coloration identique à celle du précédent essai, et il s'est formé un précipité dont nous avons prélevé une petite quantité en vue de son identification. Il s'est révélé comme entièrement soluble dans l'eau et la solution nous a fourni les réactions de l'ion SCN^- et de l'ion Mg^{2+}. Après un repos de 12 heures nous avons traité le contenu du ballon exactement comme il vient d'être indiqué ; nous avons finalement recueilli une huile rappelant la première et dans laquelle la recherche du soufre a été encore négative, ce qui *élimine la possibilité* des deux réactions suivantes :

$$C_6H_5 - C \equiv C - MgBr + (SCN)_2 \rightarrow C_6H_5 - C \equiv C - SCN + 1/2(SCN)_2Mg + 1/2Br_2Mg$$

$$C_6H_5 - C \equiv C - MgBr + 2(SCN)_2 \rightarrow C_6H_5 - C(SCN) = C(SCN) - C - SCN + 1/2(SCN)_2Mg + 1/2Br_2Mg.$$

La similitude des résultats obtenus avec le phénylacétylène sodé et le bromure de phényléthynylmagnésium : formation de sulfocyanate métallique, absence de dérivé sulfocyané, tendrait à faire admettre que la réaction se traduit par la fusion de deux molécules de phénylacétylène avec formation de diphényl-1.4 butadiyne. Or ce composé a été préparé par différents auteurs et en particulier par Grignard et Tcheoufaki ([31]), qui ont fait agir l'iode sur le magnésien que nous

([31]) Grignard et Tcheoufaki, *C. R.*, 1929, **188**, 357.

avons nous-même utilisé. Il se présente sous forme d'aiguilles dont le point de fusion varie entre 86° et 88° selon les auteurs, et ne correspond pas au composé huileux que nous avons obtenu. Toutefois il est difficile d'imaginer une réaction autre que :

$$2C_6H_5-C\equiv C-MgBr + (SCN)_2 \rightarrow C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5 + (SCN)_2Mg + Br_2Mg.$$

Mais il est possible que le composé diacétylénique qui a vraisemblablement pris naissance subisse au fur et à mesure de sa formation une polymérisation ou une dégradation, auquel cas le composé huileux que nous avons recueilli ne serait qu'un mélange plus ou moins complexe. Ce qu'il faut retenir, c'est que le sulfocyanogène *ne se substitue pas à l'hydrogène mobile* du phénylacétylène.

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DU SULFOCYANOGÈNE SUR LES DÉRIVÉS FONCTIONNELS ACÉTYLÉNIQUES [32]

Chapitre premier

Alcools acétyléniques.

Nous avons déterminé l'indice de sulfocyanogène de quelques alcools acétyléniques primaires et secondaires, gras et aromatiques.

I. — Série grasse. — Alcool propargylique et butyne-1 ol-3 :

a) *Propynol ou alcool propargylique.* C_3H_4O ; préparé selon Bruhl [33] :

$$Eb_n = 114°\text{-}115° ; \quad d_4^{20} = 0{,}9715 ; \quad n_D^{20} = 1{,}43064.$$

b) *Butyne-1 ol-3 ou méthyléthynylcarbinol.* C_4H_6O ; préparé selon Lespieau [34] :

$$Eb_n = 107°\text{-}109°.$$

II. — Série aromatique. — Phényl-1 propyne-1 ol-3 ; phényl-1 butyne-1 ol-4 ; phényl-1 butyne-1 ol-3 ; phényl-1 butyne-3 ol-1 :

---

[32] Mesnard, R. Golse et Liermain, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **18**, 250 ; R. Golse et Liermain, *Bull. bimensuel Soc. Chim.*, 1953, n° 94.

[33] Bruhl, *Lieb. Ann.*, 1880, **200**, 193.

[34] Lespieau, *C. R.*, 1910, **150**, 114.

a) *Phényl-1 propyne-1 ol-3.* C_9H_8O ; préparé selon Moureu et Desmots ([35]) :

$$Eb_{16} = 139^{\circ} ; \qquad d = 1{,}0811.$$

b) *Phényl-1 butyne-1 ol-4.* $C_{10}H_{10}O$; préparé selon Faucounau ([36]) :

$$Eb_{16} = 147^{\circ} ; \qquad d_4^{18} = 1{,}0764 ; \qquad n_D = 1{,}573.$$

c) *Phényl-1 butyne-1 ol-3.* $C_{10}H_{10}O$; préparé selon Moureu ([37]) :

$$Eb_9 = 123^{\circ}\text{-}125^{\circ} ; \qquad d = 1{,}402.$$

d) *Phényl-1 butyne-3 ol-1.* $C_{10}H_{10}O$; préparé selon Henbest, Jones et Walls ([38]) :

$$Eb_{0,4} = 72^{\circ} ; \qquad d_{15}^{20} = 1{,}049 ; \qquad n_D^{20} = 1{,}5482.$$

Voici quels sont les indices :

	Indices Trouvés	Indices Calculés
Alcool propargylique C_3H_4O	444 (3 h)	453,5
Butyne-1 ol-3 C_4H_6O	353 (5 h)	365,7
Phényl-1 propyne-1 ol-3 C_9H_8O	184 (1 h)	192,4
Phényl-1 butyne-1 ol-4 $C_{10}H_{10}O$. . . .	164 (1 h)	173,9
Phényl-1 butyne-1 ol-3 $C_{10}H_{10}O$. . . .	163 (1 h)	173,9
Phényl-1 butyne-3 ol-1 $C_{10}H_{10}O$ . . .	164 (6 h)	173,9

Cette étude nous montre que la fonction alcool exerce une action légèrement retardatrice lorsqu'elle est introduite dans des carbures acétyléniques vrais, gras ou aromatiques ; par contre lorsque l'hydroxyle se trouve dans un carbure substitué aromatique, son influence devient nulle. De toutes façons, les alcools acétyléniques fixent le sulfocyanogène comme les carbures, mais pour donner — bien entendu — des alcools disulfocyanés éthyléniques.

Chapitre II

Dérivés carbonylés acétyléniques ([39]).

Nos recherches ont porté sur les fonctions aldéhyde, cétone, acide, ester, auxquelles nous avons ajouté la fonction acétal ; bien que non carbonylée, il n'est guère possible de la dissocier de la fonction aldéhyde.

([35]) Moureu et Desmots, *C. R.*, 1901, **132**, 1224 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1902 [3], **27**, 365.
([36]) Faucounau, *C. R.*, 1934, **199**, 605, 606.
([37]) Moureu, *Bull. Soc. chim.*, 1905, **33**, 155.
([38]) Henbest, Jones et Walls, *J. Chem. Soc. London*, 1949, 2696.
([39]) Mesnard, Romain et Liermain, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 166.

I. — Fonction aldéhyde (et acetal).

Phénylpropynal ou aldéhyde phénylpropiolique. C_9H_6O ; préparé selon Moureu et Delange ([40]) :

$$Eb_{28} = 127^0\text{-}128^0 ; \qquad d = 1{,}0791.$$

Indice trouvé : 187 (5 h). Calculé : 195,3.

Diéthoxy-3-3 phényl-1 propyne-1 (Acétal éthylique de l'aldéhyde phénylpropiolique). $C_{13}H_{16}O_2$; préparé selon Moureu et Delange ([41]).

(La technique utilisée conduit d'abord à l'acétal, que l'on transforme en aldéhyde par ébullition en milieu acide) :

$$Eb_{14} = 144^0\text{-}145^0 ; \qquad d_0^{14} = 0{,}995 ; \qquad n_D^{14} = 1{,}521.$$

Indice trouvé : 118 (1 h). Calculé : 124,4.

La fonction aldéhyde ralentit donc, dans l'exemple choisi, la fixation du sulfocyanogène, qui est normale pour l'acétal (où le carbonyle n'existe plus).

II. Fonction cétone.

a) *Phényl-1 butyne-1 one-3.* $C_{10}H_8O$; préparée selon André ([42]) :

$$Eb_{12} = 122^0\text{-}124^0 ; \qquad d_{23} = 1{,}5728 ; \qquad n_D^{23} = 1{,}024.$$

Indice trouvé 170 (1 h). Calculé : 176,3.

b) *Phényl-1 butyne-3 one-1.* $C_{10}H_8O$.

Cette cétone, non signalée, à notre connaissance, a été obtenue par nous par oxydation sulfochromique du phényl-1 butyne-3 ol-1. A 19 g d'alcool dilué avec 25 cm³ d'acétone et refroidi, on ajoute goutte à goutte 8,75 g d'acide chromique en solution aqueuse concentrée. On reprend par l'eau, extrait par l'éther, lave avec une solution de carbonate acide de sodium, sèche et distille. On obtient ainsi une cétone cristallisée, $F = 82^0$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,84 ; H, 5,65. — Cal. : C, 83,33 ; H. 5,55 (*).

Indice trouvé : 169 (2 h). Calculé : 176,3.

Il résulte que la fonction cétone ne s'oppose pas à la fixation du sulfocyanogène par la triple liaison.

III. — Fonction acide. — Acides étudiés : octynoïque, nonynoïque, phénylpropynoïque, phényl-1 pentyne-3 oïque.

a) *Acide octynoïque.* $C_8H_{12}O_2$; préparé selon Moureu et Delange ([43]) :

$$F = +5^0 ; \qquad Eb_{20} = 149^0\text{-}149^05 ; \qquad d_{18} = 0{,}9677.$$

([40]) Moureu et Delange, *C. R.*, 1904, **138**, 1341.

([41]) Moureu et Delange, *C. R.*, 1901, **133**, 106.

([42]) André, *C. R.*, 1910, **151**, 76.

([43]) Moureu et Delange, *C. R.*, 1901, **132**, 998 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1903 [3], **29**, 655.

(*) L'analyse élémentaire a été effectuée au laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure. Nous remercions M. Dulou d'avoir bien voulu s'en charger.

b) *Acide nonynoïque.* $C_9H_{14}O_2$; préparé d'après les mêmes auteurs :

$$F = +10^{\circ}. \qquad Eb_{18} = 154^{\circ}\text{-}156^{\circ}; \qquad d = 0{,}9644.$$

c) *Acide phénylpropynoïque ou phénylpropiolique.* $C_9H_6O_2$; préparé selon Glaser ([44]) :

$$F = +136^{\circ}.$$

d) *Acide phényl-1 pentyne-3 oïque.* $C_{11}H_{10}O_2$. — Nous l'avons préparé suivant une technique analogue au précédent.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Indices	
	Trouvés	Calculés
	—	—
Acide octynoïque $C_8H_{12}O_2$	0	181,4
Acide nonynoïque $C_9H_{14}O_2$	0	164,9
Acide phénylpropiolique $C_9H_6O_2$ . . .	165 (2 h)	173,9
Acide phényl-1 pentyne-3 oïque $C_{11}H_{10}O_2$.	0	171,6

IV. — Fonction ester. — Nous avons envisagé deux esters acétyléniques, préparés selon Moureu et Delange ([43]) :

a) *Octynoate de méthyle.* $C_9H_{14}O_2$:

$$Eb_{20} = 107^{\circ}; \qquad d = 0{,}9524.$$

Indice trouvé 156 (6 h). Calculé : 164,9.

b) *Nonynoate de méthyle.* $C_{10}H_{16}O_2$:

$$Eb_{19} = 122^{\circ}; \qquad d = 0{,}9338.$$

Indice trouvé 144 (6 h). Calculé : 151,1.

Les esters, au contraire des acides, fixent normalement le sulfocyanogène, malgré une influence retardatrice indiscutable.

Chapitre III

Dérivés halogénés acétyléniques.

Nous avons préparé les dérivés halogénés, chlorés et bromés, des alcools acétyléniques précédemment étudiés :

a) *Chloro-3 propyne-1.* C_3H_3Cl ; préparé selon Henry ([45]) :

$$Eb_n = 65^{\circ}; \qquad d_5 = 1{,}0454.$$

b) *Bromo-3 propyne-1.* C_3H_3Br ; préparé selon Henry ([46]) :

$$Eb_n = 88^{\circ}\text{-}90^{\circ}; \qquad d_{20}^{20} = 1{,}52.$$

([44]) Glaser, *Lieb. Ann.*, 1870, **154**, 140.
([45]) Henry, *Ber. Chem. Ges.*, 1875, **8**, 398.
([46]) Henry, 1873, **6**, 728.

c) *Chloro-3 phényl-1 propyne-1.* C_9H_7Cl ; préparé selon Murray ([47]) :

$$Eb_7 = 99^\circ ; \quad d_{20}^{20} = 1,112 ; \quad n = 1,5834.$$

d) *Bromo-3 phényl-1 propyne-1.* C_9H_7Br ; préparé selon Tchao Yin Lai ([48]) :

$$Eb_6 = 107^\circ\text{-}108^\circ ; \quad d_4^{19} = 1,413 ; \quad n_D^{09} = 1,625.$$

e) *Chloro-4 phényl-1 butyne-1.* $C_{10}H_9Cl$; préparé selon Faucounau (*loc. cit.*) :

$$Eb_{22} = 134^\circ\text{-}135^\circ ; \quad d_{19} = 1,089 ; \quad n_D = 1,570.$$

f) *Bromo-4 phényl-1 butyne-1.* $C_{10}H_9Br$; préparé selon Quelet et R. Golse ([49]) :

$$Eb_{18} = 145^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,364 ; \quad n_D^{20} = 1,5951.$$

g) *Chloro-3 phényl-1 butyne-1.* $C_{10}H_9Br$. Ce composé n'a pas été mentionné dans la littérature. Nous l'avons obtenu, comme d'ailleurs les précédents, par action du chlorure de thionyle sur l'alcool correspondant. C'est un liquide incolore.

$$Eb_{16} = 116^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,063 ; \quad n_D^{21} = 1,5628.$$

h) *Bromo-3 phényl-1 butyne-1.* $C_{10}H_9Br$; préparé selon Quelet et R. Golse ([49]) :

$$Eb_n = 132^\circ\text{-}133^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,329 ; \quad n_D^{20} = 1,6050.$$

i) *Chloro-1 phényl-1 butyne-3.* $C_{10}H_9Cl$; préparé selon R. Golse et Gavarret ([50]) :

$$Eb_2 = 75^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,097 ; \quad n_D^{20} = 1,5555.$$

j) *Bromo-1 phényl-1 butyne-3.* $C_{10}H_9Br$ (même préparation) :

$$Eb_2 = 95^\circ ; \quad d_4^{20} = 1,352 ; \quad n_D^{20} = 1,5747.$$

Les indices de sulfocyanogène sont les suivants :

	Indices Trouvés	Indices Calculés
	—	—
Chloro-3 propyne-1 C_3H_3Cl	245 (24 h)	340,9
Bromo-3 propyne-1 C_3H_3Br	0	213,4
Chloro-3 phényl-1 propyne-1 C_9H_7Cl. . .	159 (1 h)	168,7
Bromo-3 phényl-1 propyne-1 C_9H_7Br . .	121 (1 h)	130,2
Chloro-4 phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_9Cl$ . .	149 (1 h)	154,4
Bromo-4 phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_9Br$ . .	112 (1 h)	121,5
Chloro-3 phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_9Cl$ . .	145 (2 h)	154,4
Bromo-3 phényl-1 butyne-1 $C_{10}H_9Br$ . .	42 (24 h)	121,5
Chloro-1 phényl-1 butyne-3 $C_{10}H_9Cl$ . .	145 (1 h)	154,4
Bromo-1 phényl-1 butyne-3 $C_{10}H_9Br$ . .	112 (1 h)	121,5

([47]) Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **60**, 2662.
([48]) Tchao Yin Lai, *Bull. Soc. Chim.*, 1933 [4], **53**, 1536.
([49]) Quelet et R. Golse, *C. R.*, 1947, **224**, 663.
([50]) R. Golse et Gavarret, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 218.

En série grasse le brome empêche la fixation du sulfocyanogène par la triple liaison, tandis que le chlore n'exerce qu'une action partielle. En série aromatique, les dérivés chlorés réagissent correctement ; le brome est inhibiteur dans certains cas seulement.

Chapitre IV

Influence de la concentration des solutions de sulfocyanogène sur sa fixation par la triple liaison.

Dans toutes nos expériences nous avons toujours opéré avec une solution de sulfocyanogène 2/3N ; nous nous sommes demandé si des concentrations supérieures permettraient de pousser plus loin l'addition et d'obtenir un composé saturé tétrasulfocyané, 2SCN se trouvant fixé sur le même carbone :

$$R-C\equiv C-R \rightarrow R-C(SCN)_2-C(SCN)_2-R.$$

Dans ce but, nous avons fait réagir une solution 2N (nous savons que ce titre ne peut être dépassé). Les indices obtenus *sont exactement les mêmes* que ceux qui ont été indiqués tout au long de ce travail. Il n'est donc pas possible de fixer plus d'une molécule de sulfocyanogène sur une triple liaison.

Chapitre V

Essai de préparation de composés sulfocyanés.

Si l'on met à part les carbures, il est pratiquement impossible d'isoler les dérivés disulfocyanés éthyléniques à partir des acétyléniques correspondants.

a) Le faible rendement de la préparation des acétyléniques ne permet généralement pas d'obtenir assez de substance pour disposer de la quantité de dérivés sulfocyanés nécessaire à une étude correcte.

b) Dans les cas les plus favorables le résidu obtenu après évaporation du solvant et purifié, est, le plus souvent, constitué par une huile jaune que l'on ne peut distiller même sous pression réduite par suite de sa facile dégradation.

c) Avec l'alcool propargylique nous avons observé la formation de petits cristaux jaunâtres, mais qui se transforment, avant que l'on ait eu le temps de les purifier, en une masse amorphe rougeâtre faisant penser à un polymère.

CINQUIÈME PARTIE

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les résultats qui viennent d'être exposés appellent quelques commentaires. Ils permettent tout d'abord de comparer l'action du sulfocyanogène à celle des halogènes en série acétylénique et, de plus, d'établir un parallèle entre le comportement des éthyléniques et celui des acétyléniques vis-à-vis du pseudo-halogène. Il y a lieu de plus de rechercher une explication de l'influence des fonctions et des substituants à la lumière des théories modernes.

Chapitre premier

Action comparée des halogènes et du sulfocyanogène sur les acétyléniques.

Les halogènes peuvent donner avec les acétyléniques des réactions d'addition ou de substitution.

Réactions d'addition. — Berthelot ([51]), le premier, observa la fixation du chlore sur l'acétylène. La réaction fut étendue aux autres acétyléniques ; elle se passe en deux temps :

1) $$R - C \equiv C - R' + X_2 \rightarrow R - CX = CX - R'$$
2) $$R - CX = CX - R' + X_2 \rightarrow R - CX_2 - CX_2 - R'.$$

Selon la nature des halogènes, les conditions expérimentales, la nature des radicaux R et R', on obtient directement le dérivé tétrahalogéné ou on s'arrête au dérivé dihalogéné.

Influence de la nature de l'halogène. — *Chlore.* — Les deux réactions étant en général concomitantes, l'industrie préfère préparer d'abord le dérivé tétrahalogéné et passer ensuite au dérivé dihalogéné. Cependant l'emploi de porteurs d'halogènes permet de régler plus aisément la fixation sur la triple liaison. Sabaneyeff ([52]), par l'emploi du chlorure d'iode en solution aqueuse, a pu préparer le dichloréthylène. Mouneyrat ([53]), utilisant le chlorure d'aluminium, a obtenu successivement le dichloréthylène, puis le tétrachloréthane. Enfin Berthelot et Jungfleisch ([54]) ont montré que l'acétylène et le pentachlorure d'antimoine

([51]) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1863 [3], **67**, 54, 70.
([52]) Sabaneyeff, *Lieb. Ann.*, 1883, **216**, 264.
([53]) Mouneyrat, *Bull. Soc. Chim.*, 1898 [3], **19**, 450.
([54]) Berthelot et Jungfleisch, *C. R.*, 1869, **69**, 542.

donnent une combinaison équimoléculaire, qui, chauffée, se décompose en dichloréthylène et trichlorure d'antimoine. Si l'on opère dans un courant de chlore, la fixation est plus poussée et on arrive au tétrachloréthane symétrique.

Brome et iode. — Il est facile de préparer un dérivé dibromé et de passer ensuite aisément au dérivé tétrabromé. D'autre part Berthelot obtint un dérivé diiodé. Jusqu'ici il a été impossible de fixer quatre atomes d'iode sur la triple liaison. Dans tous les cas, les dérivés halogénés peuvent exister sous deux formes isomères, cis et trans, dont beaucoup ont pu être isolées.

Influence des substituants sur la fixation des halogènes. — On ne peut énoncer une règle générale relative à l'influence de la nature des substituants sur la fixation des halogènes par la triple liaison, question d'ailleurs peu étudiée. La littérature ne mentionne que les deux cas suivants : *a*) si $R = R' = C_6H_5$ (tolane), on obtient le dérivé tétrachloré, mais il semble que l'on ne puisse fixer que deux atomes d'iode ou deux atomes de brome. *b*) si une fonction acide est immédiatement voisine de la triple liaison, celle-ci ne fixe que deux atomes de brome ou d'iode. Par contre, si elle est éloignée, la fixation de quatre atomes de chlore peut être réalisée.

Réactions de substitution. — Les dérivés halogénés substitués résultent, *a priori*, de l'action des halogènes sur les carbures ou leurs dérivés métalliques. Or l'expérience montre que seul l'iode peut dans ces conditions réagir facilement sur ces derniers, plus difficilement sur les carbures, la réaction devant être effectuée dans ce dernier cas à la température de — 34° :

$$R - C \equiv CH + 2I \rightarrow R - C \equiv C - I + IH$$

Le chlore et le brome conduisent à un mélange de dérivés d'addition et de substitution ; ces derniers sont préparés par d'autres méthodes (action des hypohalogénures alcalins, des halogénures de cyanogène, des halogénures de benzène-sulfonyle). En résumé, si nous comparons ces résultats à ceux que nous avons obtenus à partir du sulfocyanogène nous voyons que :

a) Pour les dérivés d'addition le sulfocyanogène se comporte en série acétylénique exactement comme l'iode. Dans les deux cas on obtient des dérivés disubstitués éthyléniques. Il se différencie du brome et du chlore, qui donnent avec plus ou moins de facilité des dérivés tétrasubstitués.

b) A l'inverse des halogènes, le sulfocyanogène est incapable de se substituer à l'hydrogène mobile des carbures acétyléniques vrais, avec lesquels cependant il réagit sans que le processus réactionnel puisse être précisé.

Chapitre II

Fixation du sulfocyanogène en série éthylénique et en série acétylénique.

Considérant les travaux déjà effectués relatifs à la série éthylénique, nous sommes maintenant en mesure de comparer l'action du sulfocyanogène sur les composés à double liaison et sur les composés acétyléniques.

1°) Carbures.

a) *Ethylène et acétylène.* — Les deux carbures fixent une molécule de sulfocyanogène. L'éthylène conduit au disulfocyano-éthane, l'acétylène au disulfocyano-éthylène.

b) *Autres carbures.* — Ils se comportent de même ; mais la fixation est généralement plus lente pour les éthyléniques.

2°) Dérivés fonctionnels.

a) *Alcools.* — La fixation du sulfocyanogène est plus complète et plus rapide pour les alcools acétyléniques que pour les alcools éthyléniques.

b) *Aldéhydes.* — Tandis que la fonction aldéhyde est inhibitrice en série éthylénique, elle est seulement retardatrice en série acétylénique.

c) *Cétones.* — La fonction cétone est sans grande influence dans les deux séries. Cependant la vitesse est plus élevée pour les cétones à triple liaison.

d) *Acides.* — Lorsque la fonction acide est proche de la double liaison, elle s'oppose à la fixation du sulfocyanogène. Son action disparaît lorsqu'elle en est éloignée. Nous n'avons pu étudier en série acétylénique que des acides appartenant à la première catégorie. Le carboxyle exerce la même influence empêchante, sauf cependant si le carbone qui la porte est rattaché d'autre part à un radical aromatique. Alors que le sulfocyanogène est inactif vis-à-vis de l'acide cinnamique, il se fixe correctement sur l'acide phénylpropiolique.

e) *Esters.* — En série éthylénique les esters se comportent comme les acides correspondants. Les esters acétyléniques au contraire réagissent lentement.

f) *Dérivés halogénés.* — Les halogènes inhibent totalement la fixation du sulfocyanogène sur la double liaison (Exemples : di et tétrachloro-éthylène, tétraiodo-éthylène, bromure de vinyle, bromure et iodure d'allyle). Leur action est variable vis-à-vis de la triple liaison. Si la réaction est généralement normale, on observe un empêchement partiel ou total dans certains cas seulement. Si bien que nous pouvons considérer la réactivité de la triple liaison comme supérieure à celle de la double liaison. Le tableau suivant rend compte de nos résultats comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs avec les éthyléniques, et dont certains ont été vérifiés par nous. Nous y avons noté les indices de sulfocyanogène au bout de temps variables pour des composés possédant la même fonction, mais dont la liaison est de nature différente.

		Indices trouvés										Indices calculés
		15 m	30 m	1 h	2 h	3 h	4 h	8 h	16 h	24 h	48 h	
Heptène :	C_7H_{14}	105	150	201	220	222						259,1
Heptyne :	C_7H_{12}	220	240	257								264,5
Octène :	C_8H_{16}	107	142	183	204	213	220					226,7
Octyne	C_8H_{14}	200	210	220								230,9
Styrolène :	C_8H_8		189	213	242	246	250					244,2
Phénylacetylène :	C_8H_6	235	241									249
Allylbenzène :	C_9H_{10}				78	105	131		191	201		215,2
Phenyl-1 propyne-2 :	C_9H_8	175	189	208								218,9
Alcool allylique :	C_3H_6O			73				192			394	437,9
Alcool cinnamique :	C_9H_8O			82		105		143		190		189,5
Alcool propargylique :	C_3H_4O		143	248	390	444						453,5
Butyne-1 ol-3 :	C_4H_6O		270	280	310		329	353				365,7
Phényl-1 propyne-1 ol-3 :	C_9H_8O		172	183								192,4
Phényl-1 butyne-3 ol-1 :	$C_{10}H_{10}O$		21	47	75	110	141	164				173,9
Aldéhyde cinnamique :	C_9H_8O										0	193,1
Phényl-propyne-1 ol-3 :	C_9H_6O			48	86		165	187				195,3
Oxyde de mésityle :	$C_6H_{10}O$					67		127	203	252		259,2
Phényl-1 butyne-1 one-3 :	$C_{10}H_8O$			141	170							176,3
Phényl-1 butyne-3 one-1 :	$C_{10}H_8O$			132	169							176,3
Acide cinnamique :	$C_9H_8O_2$										0	171,6
Acide phénylpropiolique ;	$C_9H_6O_2$			152	165							173,9
Cinnamate de méthyle :	$C_{10}H_{10}O_2$										0	156,6
Maléate d'éthyle :	$C_8H_{12}O_4$										0	147,6
Octynoate de méthyle :	$C_9H_{14}O_2$			81	103		139	156				164,9
Nonynoate de méthyle :	$C_{10}H_{16}O_2$			73	94		121	144				151,1
Dérivés halogénés éthyléniques.											0	
Chloro-3 phényl-1 butyne-1 :	$C_{10}H_9Cl$			121	145							154,4

Chapitre III

Essai d'interprétation de la réactivité du sulfocyanogène en série acétylénique.

La structure des composés fonctionnels acétyléniques permet d'interpréter leur comportement vis-à-vis du sulfocyanogène. Nous proposons les hypothèses qui vont être exposées. C'est, nous l'avons vu, le groupe carbonyle qui exerce l'influence la plus marquée et c'est sur lui que nous insisterons.

Fonctions carbonylées. — On sait que dans le groupement CO le doublet électronique π est déplacé vers l'oxygène. Il s'ensuit que pour un composé quelconque le contenant en même temps qu'une triple liaison, les charges se répartissent de la façon suivante :

$$\underset{\oplus\ \ominus\ \oplus\ \ominus}{-C\equiv C-\overset{|}{C}=O} \quad \text{qui s'ionisera en} \quad \underset{+\ -\ +\ -}{-C=C-\overset{|}{C}-O}$$

Fonction aldéhyde. — Le caractère nucléophile du carbone triplement lié, voisin du groupement carbonyle, est diminué, du fait de la conjugaison de la double liaison de ce dernier et de la triple liaison, par le voisinage d'un carbone électrophile :

$$\underset{+\ -\ +\ -}{-C=C-\overset{H}{\overset{|}{C}}-O}$$

Fonction cétone. — Dans ce cas le radical R exerce un effet d'induction électropositif ce qui a pour résultat de diminuer la charge du carbone du carbonyle. Le caractère nucléophile du carbone acétylénique sera alors moins diminué.

$$\underset{+\ -\ +\ -}{-C=C-\overset{R}{\overset{\downarrow}{C}}-O}$$

Fonction acide. — L'hydroxyle augmente le caractère électrophile du carbone de $C=O$, ce qui diminue notablement la charge du carbone acétylénique. Lorsque le deuxième carbone acétylénique est relié à un groupe phényle, celui-ci exerce un effet d'induction négatif

voisin de celui de l'hydroxyle et les deux actions s'exerçant en sens inverse sur chacun des carbones acétyléniques tendent à se neutraliser.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad OH \\ \qquad\qquad\qquad\quad \uparrow \\ -C \equiv C - C - O \\ \quad + \quad - \quad + \quad - \\ \qquad\qquad\qquad\quad OH \\ \qquad\qquad\qquad\quad \uparrow \\ H_5C_6 \leftarrow C \equiv C - C - O \\ \quad + \quad - \quad + \quad - \end{array}$$

Fonction ester. — Le remplacement de l'hydroxyle par un radical OR diminue l'effet d'induction et on se trouve ramené sensiblement au cas d'un aldéhyde.

Fonction alcool. — D'une façon générale l'hydroxyle exerce un effet d'induction négatif, mais beaucoup moins marqué que le groupe carbolyle. Les phénomènes observés peuvent s'expliquer de la même façon que ci-dessus : action légèrement retardatrice de la fonction alcool lorsqu'elle est voisine de la triple liaison, action nulle s'il y a un groupement phényle (cas analogue à celui de l'acide phénylpropiolique). Un cas particulier est cependant à considérer : c'est celui du phényl-1 butyne-3 ol-1, qui fixe lentement le sulfocyanogène. La présence d'un groupement phényle et d'un hydroxyle relié au même atome de carbone rend ce dernier fortement électrophile :

$$\begin{array}{l} H_5C_6 \leftarrow CH - CH_2 - C \equiv CH \\ \qquad\quad \downarrow \\ \qquad\quad OH \end{array}$$

Le carbone du CH_2 voisin le deviendra aussi, ce qui influera sur la charge du carbone acétylénique contigu.

Halogènes. — L'influence des halogènes sur la réactivité de la triple liaison semble difficilement explicable.

1°) On ne peut faire intervenir la nucléophilie de l'halogène. S'il en était ainsi, les dérivés chlorés devraient fixer le sulfocyanogène plus difficilement que les dérivés bromés, ce qui n'est pas conforme à l'expérience.

2°) Il est possible que le brome agisse du fait de sa masse atomique. Nous remarquons en effet que la fixation est inhibée seulement lorsque le brome est fixé au carbone en α par rapport au carbone triplement lié. Mais nous notons une exception : le brome-3 phényl-1 propyne-1 fixe le sulfocyanogène.

3°) On pourrait alors invoquer l'action favorisante du noyau aromatique. Mais le sulfocyanogène devrait réagir sur le brome-3 phényl-1 butyne-1 ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

CONCLUSIONS

Au cours de cette étude, nous apportons un certain nombre de données nouvelles sur la chimie du sulfocyanogène. Nous avons précisé sa stabilité en fonction de la nature des solvants, ce qui nous a permis de mettre au point un réactif relativement concentré et stable pour l'étude de son action sur les composés acétyléniques, qui, à peine ébauchée jusqu'à ce jour, a fait l'objet de recherches approfondies de notre part. Nous avons non seulement envisagé les carbures, mais aussi les composés fonctionnels les plus importants.

1°) Nous avons dû au préalable préparer la plupart des dérivés qui nous étaient nécessaires : carbures, alcools, aldéhydes, cétones, acides, esters, dérivés halogénés, en fixant les conditions opératoires le plus facilement réalisables. Nous avons isolé deux composés nouveaux : la phényl-1 butyne-3 one-1 et le chloro-3 phényl-1 butyne-1. Nous sommes parvenu à expérimenter trente-trois dérivés, dont quatre seulement ont été mis à notre disposition par le commerce.

2°) Les carbures acétyléniques fixent rapidement sur leur triple liaison une molécule de sulfocyanogène. Il est impossible de poursuivre plus loin l'addition. Il se forme donc des carbures éthyléniques disulfocyanés. Certains d'entre-eux ont été préparés : dérivés de l'acétylène, du phénylacétylène, du diphénylacétylène.

3°) La fonction alcool retarde la fixation du sulfocyanogène dans les molécules ayant conservé un groupement $\equiv CH$. Cette action disparaît si elle est introduite dans un carbure substitué aromatique.

4°) La présence d'un groupement carbonyle exerce une influence variable. *a*) La fonction aldéhyde retarde la fixation du sulfocyanogène. *b*) Les cétones aromatiques fixent normalement. *c*) Lorsque la fonction acide est voisine de la triple liaison, elle s'oppose à la fixation, sauf dans le cas de l'acide phénylpropiolique. *d*) Les esters par contre réagissent avec le sulfocyanogène, mais la vitesse de réaction est nettement diminuée. *e*) Les dérivés halogénés acétyléniques réagissent d'une façon inconstante vis-à-vis du sulfocyanogène. Le chlore exerce une action retardatrice, mais jamais empêchante. L'influence du brome est variable.

5°) Nos résultats ont été comparés avec ceux fournis par la série éthylénique dont nous avons repris partiellement l'étude. La fixation du sulfocyanogène est soumise aux mêmes influences dans les deux séries. Cependant la vitesse de fixation est toujours plus grande pour les acétyléniques. Il arrive même que certains de ces derniers réagissent alors que leurs homologues éthyléniques en sont incapables.

6°) Nous proposons une explication de ces données expérimentales, en supposant un abaissement plus ou moins important de la nucléo-

philie de l'un des carbones triplement liés. L'existence de deux électrons π supplémentaires par rapport à la liaison éthylénique explique d'une façon satisfaisante la moindre influence des fonctions en série acétylénique. En ce qui concerne les dérivés halogénés, il est difficile d'admettre une interprétation rationnelle.

7°) La réaction d'addition du sulfocyanogène vis-à-vis des dérivés acétyléniques est comparable à celle de l'iode, mais inférieure à celle du brome et surtout à celle du chlore, qui conduit, suivant les cas, à des dérivés di ou tétrahalogénés. D'autre part, contrairement aux halogènes, le sulfocyanogène ne se substitue pas à l'hydrogène mobile des carbures acétyléniques vrais sur lesquels il réagit cependant pour donner des composés mal définis, résultant probablement de la condensation de deux molécules de carbure suivie de polymérisation.

(Travail effectué au Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, Prof. P. Mesnard*)*

ÉTUDE DES DÉRIVÉS NATURELS DE L'ACIDE TARTRIQUE (*)

Par J. BARAUD

SOMMAIRE

Première partie. — L'acide dihydroxymaléique

Chapitre premier. — Propriétés physico-chimiques (Spectre d'absorption, *p*H, équilibre céto-énol, potentiel d'oxydo réduction).
Chapitre II. — Etude des produits d'oxydation.
Chapitre III. — Etude des produits de décarboxylation.

Deuxième partie. — L'acide dioxytartrique

Chapitre premier. — Etude de la décarboxylation.
Chapitre II. — Etude de l'oxydation.
Chapitre III. — La réaction dite « de la Tartrazine ».
Chapitre IV. — Action du cuivre et du fer.

Troisième partie. — Evolution des solutions de tartrate ferreux

Chapitre premier. — Techniques de dosage utilisées.
Chapitre II. — Etude des solutions.

Quatrième partie. — Les produits d'oxydation de l'acide tartrique dans le cas des vins

Chapitre premier. — Techniques utilisées.
Chapitre II. — Résultats expérimentaux.

Cinquième partie. — Le « corps R » des vins

Résumé et conclusions générales.

Bibliographie.

(*) Thèse soutenue le 17 mars 1954 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux pour obtenir le grade de docteur ès sciences naturelles.

INTRODUCTION

L'acide tartrique est un produit stable, en solution aqueuse et résiste à l'action d'oxydants comme l'eau oxygénée ou l'oxygène de l'air; il en est tout autrement lorsque la solution contient un peu de sel ferreux. C'est Fenton qui, en 1894, signala le premier l'oxydation de l'acide tartrique par l'eau oxygénée en présence de sel ferreux; en traitant par H_2O_2 une solution saturée d'acide tartrique ayant dissous un poids de fer réduit égal au 1/10 du poids de l'acide, Fenton observa l'apparition d'un pouvoir réducteur subsistant après précipitation du fer par le ferrocyanure, tandis que la solution avait pris une teinte verdâtre. En traitant ensuite par l'acide sulfurique, à 0°, il obtint un précipité cristallin, qu'il identifia comme étant l'acide dihydroxymaléique.

Cet acide, en solution aqueuse, précipite par les sels de baryum et d'argent et par le sous-acétate de plomb; il est réducteur et donne une oxime avec l'hydroxylamine. Fenton reconnut également que ses solutions aqueuses sont instables, dégagent de fines bulles de gaz et après quelques heures, ont perdu leurs propriétés initiales. Cette décomposition est très accélérée par chauffage vers 60°; la solution est alors très peu acide mais présente une intense réaction des aldéhydes; Fenton montra qu'il se forme un peu d'acide glyoxylique mais surtout de l'aldéhyde glycolique. Un excès de sel ferrique oxyde l'acide dihydroxymaléique en acide dioxytartrique.

En 1902, Fenton, en saturant de chlore une solution tartrique renfermant une trace de sel ferreux, a montré qu'il se formait principalement de l'acide glyoxylcarbonique (propanonaloïque) qu'il a identifié par sa dioxime et par ses dérivés hydraziniques. En l'oxydant par l'oxyde de cuivre, il a obtenu l'acide mésoxalique. L'auteur a montré que quand on sature de chlore la solution tartrique il apparaît d'abord un pouvoir réducteur dû à l'acide dihydroxymaléique; ce pouvoir réducteur disparaît ensuite; le Fe^{+++} formé repasse alors à l'état réduit tandis qu'apparaît l'acide dioxytartrique, puis ce dernier se décarboxyle en acide glyoxylcarbonique.

Fenton et ses collaborateurs ont consacré de nombreux mémoires à la préparation de ces composés et de leurs dérivés hydraziniques.

Neuberg et Schwenk, en 1915, ont montré que l'acide dihydroxymaléique est en quelque sorte fermentescible puisqu'il est attaqué par la carboxylase de la levure, avec formation de 2 molécules de gaz carbonique et d'une molécule d'aldéhyde glycolique, caractérisé par son osazone; ils ont indiqué en même temps l'instabilité de cet acide dihydroxymaléique puisqu'en voulant préparer son osazone ils ont aussi obtenu celle de l'acide hydroxypyruvique.

Wieland et Franke, en 1928, au sein d'une étude générale de l'oxydation des acides organiques catalysés par les sels ferreux, ont repris

la question de l'oxydation de l'acide tartrique par l'oxygène gazeux. Ils ont eux aussi obtenu l'acide dihydroxymaléique, puis l'acide dioxytartrique. Ils ont montré que le *p*H optimum était voisin de 4-5 ; mesurant les vitesses de réaction et le quotient $\frac{O_2 \text{ absorbé}}{CO_2 \text{ dégagé}}$, ils ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle à la pression d'oxygène ; cette vitesse est également fonction, dans une certaine mesure, de la température, de la concentration en fer, mais on peut penser que les seules mesures de gaz absorbé ou dégagé sont insuffisantes à rendre compte des transformations prenant naissance dans le milieu, qui portent sur plus de deux sortes de molécules (en fait nous verrons que 4 molécules au moins réagissent simultanément).

Wieland et Franke ont aussi montré que l'acide dihydroxymaléique se décarboxyle et conduit quantitativement à l'aldéhyde glycolique, dans l'azote, même en l'absence de fer. L'oxydation aboutit d'une part à l'acide glyoxylcarbonique, d'autre part à l'acide dioxytartrique ; ce dernier, qui se forme principalement, est également instable et conduit pour un tiers à l'acide mésoxalique, pour deux tiers à l'acide oxalique. Schmalfuss, en 1923, décèle l'acide dihydroxymaléique dans une Papavéracée, *Glaucium luteum*, où il en trouve 1,07 p. 100 des acides totaux, soit 40 mg par kilogramme de plante. Avec Barthmeyer, il poursuit l'étude de cet acide en 1926, et ces auteurs rejoignent les conclusions de Neuberg et Schwenk, en montrant que l'acide dihydroxymaléique se décompose en aldéhyde glycolique et CO_2 à 100°, tandis qu'à 70° il conduit à l'acide tartronique.

Il est évident que ni Fenton, cherchant avant tout à isoler des corps, ni Wieland et Franke, opérant sous pression plus ou moins grande d'oxygène, ne pouvaient saisir les réactions dans leurs détails.

En 1914, O. Warburg a montré que les solutions de tartrate ferreux s'oxydent spontanément au contact de l'oxygène de l'air.

Ce sont Genevois et Gay qui, en 1939, ont repris cette étude en opérant sur des solutions de concentrations modérées et par la seule action de l'oxygène atmosphérique. Ces auteurs ont été les premiers à expliciter la notion d'équilibre céto-énol pour l'acide dihydroxymaléique ; si on oxyde cet acide par le dichlorophénolindophénol, la réaction est rapide au début et correspond à l'oxydation de la forme énol ; puis la réaction se poursuit lentement pendant près d'une heure ce qui correspond au passage de la forme cétone à la forme diénol. Inversement, en présence d'un réactif des fonctions cétones, comme l'hydroxylamine, on aboutit à la formation d'une oxime par rupture de l'équilibre, cette fois dans le sens diénol-cétone. Les auteurs ont montré que l'acide dihydroxymaléique réduit le bleu de méthylène.

Ils ont préparé la dinitrophénylhydrazone de l'acide dihydroxymaléique (P. F : 174°) et la *bis*-dinitrophénylhydrazone de l'acide dioxytartrique (P. F : 225°-226°). Ils ont également préparé les dinitrophénylhydrazones des dérivés d'oxydation et de décarboxylation, en

particulier celles de l'acide glyoxylcarbonique (P. F : 273°-274°) et de l'aldéhyde glycolique (P. F : 338°).

Ces travaux ont été interrompus par la guerre; nous avons été heureux de pouvoir les reprendre en 1947.

Comme on le voit d'après cet historique, la question des dérivés de l'acide tartrique a été assez peu étudiée et toujours fragmentairement. Pour notre part, nous avons tenté d'en faire une étude d'ensemble, en appliquant ou en mettant au point des techniques de caractérisation et de dosage pouvant être utilisées dans les milieux biologiques où les corps sont à des concentrations faibles, de l'ordre d'une millimolécule par litre.

Dans une première partie, nous avons étudié les propriétés de l'acide dihydroxymaléique en solution pure (spectre d'absorption, *p*K, équilibre céto-énol, potentiel d'oxydo-réduction) et ses dérivés d'oxydation et de décarboxylation ; l'oxydation nous a permis d'identifier l'acide dioxytartrique, l'acide glyoxylique, l'acide oxalique et le glyoxal. Nous avons étudié la décarboxylation d'une façon quantitative, ce qui nous a permis de suivre l'apparition des corps en C_3, puis en C_2 (aldéhyde glycolique) et de mesurer les vitesses de décarboxylation. Nous avons montré que ces vitesses étaient doublées par la présence d'une trace de cuivre.

Nous avons consacré une deuxième partie aux propriétés de l'acide dioxytartrique en solution simple. L'étude de la décarboxylation nous a conduit à des corps en C_3 (acide glyoxylcarbonique) et en C_2 (glyoxal) mais avec des vitesses environ 7 fois moins grandes que dans le cas de l'acide dihydroxymaléique. L'oxydation nous a conduit principalement à l'acide mésoxalique et à l'acide oxalique. Nous avons aussi étudié la réaction de la tartrazine, décrite par Ziegler et Lacher en 1887, et qui consiste en la formation d'un colorant jaune par action de la *p*.sulfophénylhydrazine sur l'acide dioxytartrique ; nous avons précisé les conditions de chauffage, de *p*H, de spécificité et de concentration, montrant que la réaction suit la loi de Beer-Lambert et permet un dosage précis de l'acide dioxytartrique. Nous servant de cette technique, nous avons étudié l'instabilité de cet acide, en fonction du *p*H et de la catalyse par le cuivre et le fer.

Connaissant le comportement en solution simple des acides dioxytartrique et dihydroxymaléique, nous avons suivi, dans la troisième partie, l'évolution des solutions de tartrate ferreux, en fonction du temps, de la température et de l'éclairement ; nous avons ainsi constaté l'apparition des acides dihydroxymaléique et dioxytartrique, des corps en C_3 comme les acides glyoxylcarbonique et mésoxalique et des corps en C_2 comme l'acide glyoxylique, l'aldéhyde glycolique et le glyoxal qui sont finalement les produits d'accumulation, les résidus de la dégradation de l'acide tartrique.

Dans une quatrième partie, nous avons recherché ces mêmes corps dans un milieu naturel : le vin. Nous avons eu recours à la précipita-

tion fractionnée des dinitrophényl-hydrazones, dosées par le trichlorure de titane. Nous avons ainsi dosé des aldéhydes (aldéhyde glycolique et glyoxal), des acides-aldéhydes comme l'acide glyoxylique et des diacides-cétones (acide mésoxalique). Nous avons constaté que les vins ne renferment ni acide dihydroxymaléique ni acide dioxytartrique ; par contre ils contiennent un « corps R », encore mal connu, sans doute dérivé des glucides, très voisin par ses propriétés de la réductone. Nous lui avons consacré quelques pages, vue son importance dans la question du potentiel d'oxydo-réduction des vins.

L'étude des dérivés naturels de l'acide tartrique, en dehors des connaissances qu'elle peut apporter en chimie et en œnologie, présente un intérêt biologique plus général ; certains de ces dérivés sont des constituants essentiels ; c'est ainsi que l'acide glyoxylique est aujourd'hui considéré comme une des bases fondamentales de la biosynthèse, étant le précurseur dans l'organisme animal du glycocolle, et par conséquent de la créatine.

PREMIÈRE PARTIE

L'ACIDE DIHYDROXYMALÉIQUE

Warburg (1914), Genevois et Gay (1939) ont montré qu'il suffit d'abandonner à l'air une solution N/10 en acide tartrique, N/1 000 en sel ferreux, pour voir apparaître un certain pouvoir réducteur au dichlorophénolindophénol ; ce pouvoir réducteur est dû à la formation d'acide dihydroxymaléique $CO_2H.C(OH)=C(OH).CO_2H$.

Nous allons tout d'abord étudier les propriétés de cet acide, premier stade de la dégradation de l'acide tartrique.

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

L'acide dihydroxymaléique, qui se présente sous forme d'une poudre blanche, est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans les alcalis et dans l'alcool.

Spectre d'absorption. — D'après Herbert, Hirst, Percival, Reynolds et Smith, cet acide possède en solution aqueuse une forte bande d'absorption à $\lambda = 290$ mμ, cette bande étant détruite après oxydation en acide dioxytartrique. Nous avons repris cette étude au spectrophotomètre de Beckman avec une solution 2 M. 10^{-5} d'acide dihydroxy-

maléique, c'est-à-dire à 2,96 mg par litre. Nous avons effectivement trouvé (cf. fig. 1) la bande d'absorption à $\lambda = 290$ mμ ; si on ajoute à la solution une goutte d'eau oxygénée, transformant l'acide dihydroxymaléique en acide dioxytartrique, on voit l'absorption diminuer peu à peu ; l'acide dioxytartrique ne présente plus aucune bande d'absorption caractéristique.

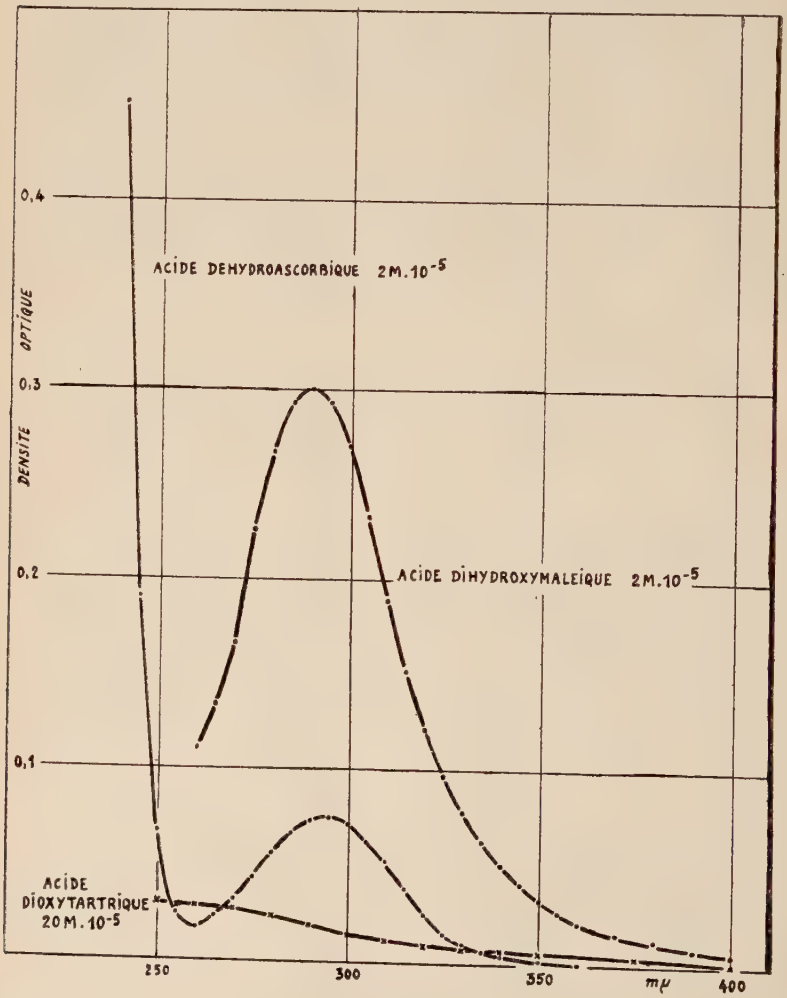


Fig. 1.

Détermination des *p*K. — Si on cherche à titrer par la soude une solution fraîchement préparée d'acide dihydroxymaléique, on peut

doser les deux fonctions acides ; nous avons préparé une solution 1,5 N/100 soit 550 mg pour 500 cm³, que nous avons dosée par la soude N/10 en suivant la réaction au *p*H-mètre.

L'étude de la courbe de neutralisation permet de préciser les valeurs des *p*K des deux fonctions acides, que nous avons trouvées égales à 2,7 et 3,8. L'acide dihydroxymaléique, nous le verrons, existe sous deux formes en équilibre : forme diénolique $CO_2H - C(OH) = C(OH) - CO_2H$ et forme cétonique $CO_2H - CO - CHOH - CO_2H$. Les hydrogènes énoliques sont acides, comme ceux de l'acide ascorbique, mais beaucoup moins fortement. Kumler et Daniels (1935) ont montré que les H énoliques de l'acide dihydroxymaléique ont pour $pK = 7{,}85$-$7{,}88$ et 12,2-12,3, alors que ceux de l'acide ascorbique, d'après Birch et Harris ont pour $pK = 4{,}17$ et 11,57. Le 3e *p*K, égal à 7,85, explique pourquoi il n'est pas possible d'obtenir un virage net en présence de bromothymol bleu : à $pH = 7$ en effet, une partie des H énoliques est salifiée ; de ce fait, l'équilibre céto-énol est rompu et il apparaît une nouvelle proportion d'H énolique ; dans ces conditions le bromothymol bleu vire au jaune.

Equilibre céto-énol. — La présence d'un équilibre céto-énol dans les solutions d'acide dihydroxymaléique a été explicitée par Genevois et Gay (1939) :

$$CO_2H.C(OH) = C(OH) - CO_2H \rightleftarrows CO_2H.CO - CHOH.CO_2H.$$

Il est aisé de mettre ces deux formes en évidence au sein d'une même solution.

Mise en évidence de la forme cétonique. — Nous avons dosé les carbonyles par la technique à l'hydroxylamine de Bryant et Smith (1935) : à 50 cm³ de solution 1,6 N/100 en ions H^+, ajustée à $pH = 4{,}0$ nous ajoutons 25 cm³ de chlorhydrate d'hydroxylamine N/10 également amenés à $pH = 4{,}0$. On attend 20 min, pendant lesquelles on voit le *p*H redescendre lentement. Au bout de ce temps (que nous avons plusieurs fois vérifié être suffisant pour une réaction totale) on titre par la soude l'acide chlorhydrique libéré, correspondant à l'hydroxylamine fixée par les groupes carbonyles ; on trouve ainsi que la solution renferme 8 m. éq de carbonyles/litre, c'est-à-dire qu'elle est 0,8 N/100 en carbonyles. Nous voyons ainsi que tout l'acide dihydroxymaléique a réagi sous forme cétonique, l'équilibre ayant été déplacé dans le sens énol → cétone.

Mise en évidence de la forme diénolique. — La fonction diénol est réductrice ; elle réduit l'iode, le 2.6.dichlorophénolindophénol, la thionine, les sels ferriques ; l'oxydation conduit à l'acide dioxytartrique :

$$CO_2H.C(OH) = C(OH).CO_2H + O \rightarrow CO_2H.CO.CO.CO_2H + OH_2.$$

a) Action de l'iode : Si on cherche à titrer l'acide dihydroxymaléique par l'iode, on constate qu'après une oxydation rapide au début, le virage est fugace et la réaction se poursuit lentement. Nous avons alors opéré par retour : à 20 cm³ de solution d'acide dihydroxymaléique M/200, c'est-à-dire N/100 en H réducteur, nous avons ajouté 50 cm³ iode N/100 et titré l'excès d'iode par $S_2O_3Na_2$ N/100 après des temps variables. La réaction avait lieu à pH = 6,5 en tampon phosphaté N/10.

Nous avons ainsi constaté que la réaction est lente (tableau I) et conduit en 1 heure à la consommation de la quantité théorique d'iode. Ensuite, il se fait une réaction secondaire, qui est la décar-

Tableau I

TEMPS EN MINUTES	2	15	30	45	60	90	120	150	180
IODE CONSOMME (m.eq./L.)	5,0	8,0	8,85	9,55	9,95	10,4	10,8	11,25	11,6

boxylation de l'acide dioxytartrique suivie d'une lente oxydation de l'acide glyoxylcarbonique ainsi formé :

$$CO_2H - CO - CO - CO_2H \rightarrow CO_2H - CO - CHO + CO_2$$
$$CO_2H - CO - CHO + H_2O + 2I \rightarrow CO_2H - CO - CO_2H + 2IH.$$

Ainsi tout l'acide dihydroxymaléique a réagi sous forme énol, la moitié réagissant instantanément ; nous nous trouvons donc en présence d'un équilibre céto-énol ; mais nous pensons que l'iode est un catalyseur énergique de transformation de la forme cétone en forme énol et nous avons préféré utiliser le dichlorophénol-indophénol.

b) Action du 2.6.dichlorophénolindophénol : l'emploi de ce colorant nous a permis d'opérer avec plus de rigueur, en évitant l'action de l'oxygène de l'air, le colorant étant conservé en burette automatique sous pression de CO_2 et les dosages se faisant aussi en atmosphère de CO_2.

Si on titre 20 cm³ de solution d'acide dihydroxymaléique N/1 000 préparée depuis une demi-heure par le dichlorophénol-indophénol N/1 000, on constate une réduction instantanée de 4 cm³ du colorant, ce qui correspond à 20 p. 100 de la quantité totale théorique. Si par la suite on ajoute de nouveau 2 cm³ d'oxydant, il se décolore lentement, et ainsi de suite, de plus en plus lentement, jusqu'à concurrence du chiffre normal de 20 cm³.

Nous pouvons en déduire que dans une solution, l'acide dihydroxymaléique existe pour 20 p. 100 à l'état diénolique et pour 80 p. 100 à

l'état cétonique. Ceci n'est vrai que pour une solution préparée depuis un certain temps, 30 min au moins; le pouvoir réducteur instantané est nul sur une solution juste préparée, il croît ensuite et est

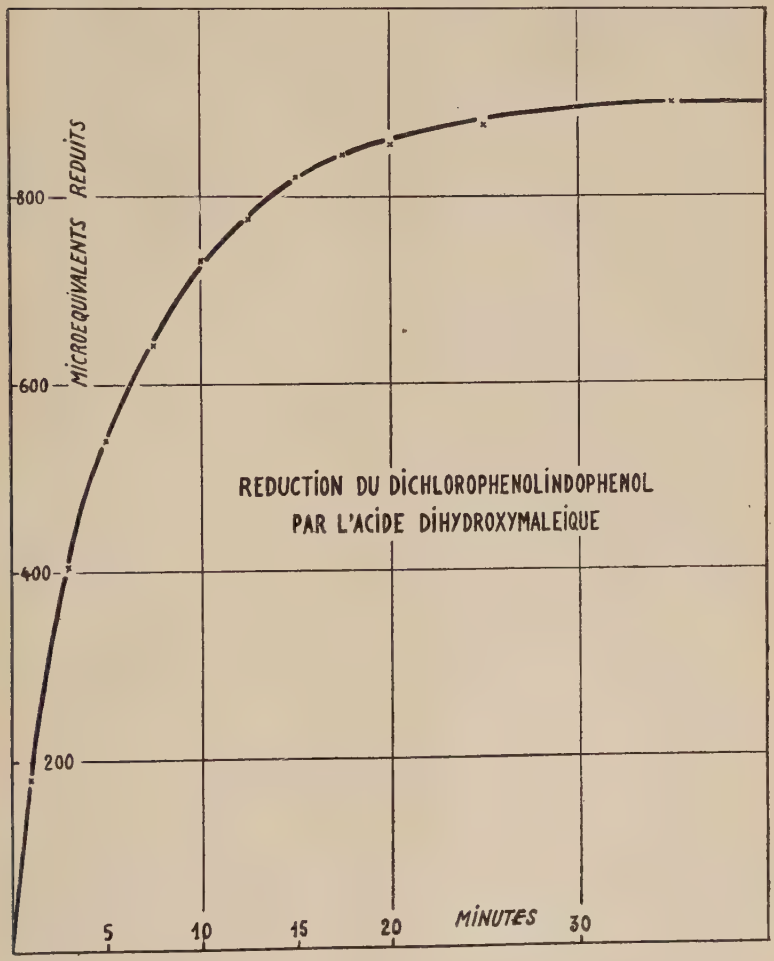


Fig. 2.

maximum au bout de 30 min environ. Ceci nous oblige à admettre qu'à l'état cristallisé, l'acide dihydroxymaléique se trouve entièrement sous forme cétonique. L'expérience suivante nous a permis de le vérifier et de calculer en même temps la vitesse de transformation de la forme cétonique en la forme diénolique.

Dans une cuve à faces parallèles pouvant être fermée, nous avons introduit, sous atmosphère de CO_2, 25 cm³ de dichlorophénolindophénol 0,25 N/1 000, N/10 en tampon phosphaté à pH = 6,5, et 3 cm³ d'acide dihydroxymaléique en solution 0,9 N/1 000 préparée depuis moins de 1 min; nous avons alors suivi la décoloration à l'électrophotomètre pour $\lambda = 436$ mμ. Nous avons en effet été contraint d'opérer en lumière bleue car même à la concentration 0,25 N/1 000, le colorant absorbe beaucoup trop en lumière jaune.

Nous avons obtenu la courbe de la figure 2; courbe régulière de réaction mono-moléculaire représentant le passage de la forme cétonique à la forme diénolique réductrice; nous exprimerons la vitesse de cette transformation par le temps de demi-réaction, qui est de 4 min environ, la réaction demandant 30 min pour être totale à moins de 1 p. 100 près.

Avant de faire ces expériences, nous avions vérifié que l'absorption du dichlorophénolindophénol à pH = 6,5 est constante, au moins pendant 1 heure. Par contre nous n'avons pas pu opérer en milieu acide, car le colorant, qui est alors rouge et que nous observions en lumière jaune (raie D du sodium), se décompose rapidement et on observe une chute d'absorption de 16,6 p. 100 en 5 min, 33 p. 100 en 15 min, ce qui rend toute mesure impossible.

c) Action de la thionine : La thionine oxyde également l'acide dihydroxymaléique, mais beaucoup plus lentement que le dichlorophénolindophénol; aussi, étant donnée la facilité avec laquelle l'acide dihydroxymaléique se décarboxyle, nous n'avons pas cru devoir utiliser ce colorant.

d) Action des sels ferriques : le sulfate ferrique oxyde l'acide dihydroxymaléique :

$$CO_2H - C(OH) = C(OH) - CO_2H + 2Fe^{+++} \rightarrow 2Fe^{++} + 2H^+ + CO_2H - CO - CO - CO_2H$$

Au fur et à mesure qu'on ajoute le sel ferrique, on observe tout au début une teinte bleuâtre, puis jaune intense lorsqu'on approche de la quantité nécessaire de Fe^{+++}. Cette réaction permet un dosage, en opérant en présence de sulfocyanure, mais l'apparition de la teinte rose de sulfocyanure ferrique qui marque la fin du dosage est difficile à observer à cause de l'intense couleur jaune qu'a prise la solution auparavant. Cette coloration est probablement due à la formation d'un complexe ferreux analogue à celui que donne l'acide tartrique.

En résumé, l'acide dihydroxymaléique réagit tantôt comme diénol, tantôt comme cétone selon le réactif utilisé, et nous avons pu mettre en évidence un équilibre céto-énol, avec environ 20 p. 100 de forme énol et 80 p. 100 de forme cétone.

Potentiel d'oxydo-réduction. — Nous avons déterminé le potentiel d'oxydo-réduction de l'acide dihydroxymaléique, en fonction du *p*H ; nous avons utilisé des solutions N/1 000 et, comme oxydant, le dichlorophénolindophénol N/200. Les mesures ont été faites à 20°, à *p*H constants grâce à l'emploi de tampons citriques N/2. L'interprétation des courbes obtenues à chaque *p*H n'était pas aussi simple que d'habitude, du fait que nous avions la superposition de deux équilibres : équilibre acide dihydroxymaléique $\rightleftarrows$ acide dioxytartrique et équilibre entre les formes cétonique et diénolique de l'acide dihydroxymaléique, le potentiel d'équilibre était atteint lorsque nous avions des proportions égales d'acide dioxytartrique et d'acide dihydroxymaléique *sous forme diénolique*.

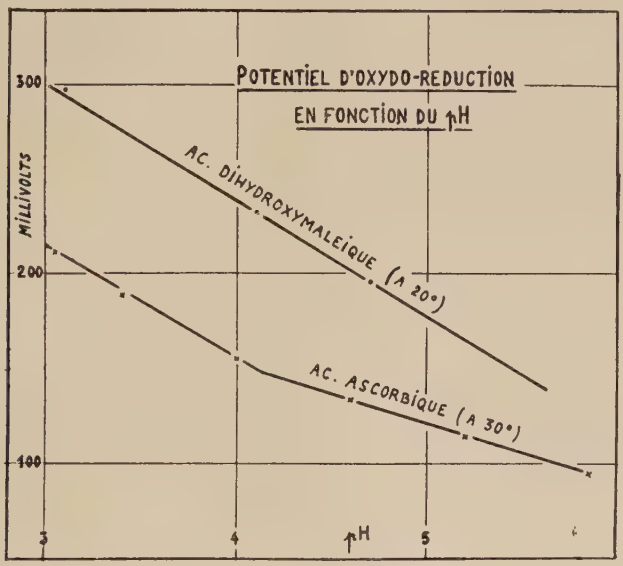


Fig. 3.

Nous avons fait 4 mesures, aux *p*H 3,1, 4,1, 4,7 et 5,5. Les valeurs du potentiel, rapportées à l'électrode d'hydrogène, ont été respectivement + 297, + 232, + 196 et + 142 mV. Comme l'indique la figure 3, ces 4 points se trouvent sur une droite ayant la pente classique de 60 mV par unité de *p*H, parallèle à celle que Ball (1937) a donnée pour l'acide ascorbique. Le *r*H correspondant est d'environ 16,5. La confrontation des deux droites de la figure 3 montre que l'acide ascorbique est nettement plus réducteur que l'acide dihydroxymaléique et sera capable de réduire l'acide dioxytartrique, ainsi que l'avaient déjà remarqué Genevois et Gay.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES PRODUITS D'OXYDATION DE L'ACIDE DIHYDROXYMALÉIQUE

Nous avons vu que l'acide dihydroxymaléique est très sensible à l'oxydation et se décarboxyle aisément : ce dernier point sera repris plus loin. Pour l'instant, nous nous attacherons à mettre en évidence, qualitativement, les produits résultant de cette double réaction.

Acide dioxytartrique. — C'est, nous l'avons vu, le premier terme de l'oxydation de l'acide dihydroxymaléique. On l'obtient très aisément par action, sur cet acide, de l'iode, du dichlorophénolindophénol ou des sels ferriques; la réaction est d'ailleurs réversible et il est possible de revenir à l'acide dihydroxymaléique en réduisant l'acide dioxytartrique par la cystéine ou l'acide ascorbique.

Il est aisé de caractériser l'acide dioxytartrique par sa bisdinitrophénylhydrazone qui fond à 225° alors que la dinitrophénylhydrazone de l'acide dihydroxymaléique fond à 174° (L. Genevois et L. Gay). Par ailleurs l'acide dioxytartrique donne avec la *p*.sulfophénylhydrazine une intense coloration jaune; cette réaction, dite « de la tartrazine », sera étudiée en détail dans un chapitre suivant. Enfin, l'acide dioxytartrique donne une dioxime avec l'hydroxylamine, alors que l'acide dihydroxymaléique ne donne qu'une mono-oxime.

Si nous prenons une solution de tartrate ferreux préparée depuis un certain temps, deux mois par exemple, on constate qu'à côté de l'acide dihydroxymaléique reconnaissable à son pouvoir réducteur et de l'acide dioxytartrique, caractérisé ainsi que nous venons de le dire, il s'est formé plusieurs corps en C_3 et en C_2, dont nous avons identifié quelques-uns.

Acide glyoxylique. — Certaines réactions indiquent la présence d'acide glyoxylique; c'est ainsi que la solution, traitée par du pyrogallol à 1 p. 100 dans SO_4H_2 pur, donne une coloration bleue qui, d'après W. R. Fearon, est spécifique de l'acide glyoxylique, tous les autres aldéhydes donnent dans ces conditions une coloration rouge.

Si la solution est chauffée avec de la phénylhydrazine à 1 p. 100 puis additionnée de son volume de ClH pur + 10 gouttes de ferricyanure de potassium à 1 p. 100, on obtient une coloration rouge, indiquée par R. Fosse et A. Hieulle, mais qui n'est pas spécifique de l'acide glyoxylique.

Beaucoup plus spécifique est la réaction d'Hopkins et Cole : si on met en contact sans les mélanger, une couche d'acide sulfurique pur et une couche de solution de tryptophane ayant reçu au préalable

quelques gouttes de la solution étudiée, on voit se développer à la limite des deux phases un anneau violet, cette réaction, utilisée pour caractériser le tryptophane, nous a servi au contraire à caractériser le réactif, encore qu'elle ne soit pas absolument spécifique.

Nous n'avons pu avoir la certitude de la présence de l'acide glyoxylique qu'en l'isolant à l'état de dinitrophénylhydrazone.

Nous avons isolé l'acide glyoxylique par entraînement à la vapeur d'eau; en faisant passer un volume de vapeur égal à 10 fois celui du liquide traité, on entraîne, d'après A. Pons (1949), 80 p. 100 de l'acide glyoxylique. Le distillat fut ensuite précipité, en milieu neutre, par le sous-acétate de plomb. Le glyoxylate de plomb fut centrifugé, lavé, redissous dans l'acide sulfurique, le sulfate de plomb fut séparé et dans le liquide clair, l'acide glyoxylique a été précipité par la dinitrophénylhydrazine, en milieu chlorhydrique 2N, selon la technique préconisée par L. Genevois, que nous exposerons en détail à propos de l'étude des vins; au bout de 2 à 3 jours, le précipité fut lavé par HCl 2N, séché et recristallisé dans le mélange benzène-nitrobenzène; on trouva un point de fusion de 190°, correspondant précisément à celui qui est indiqué par Brady (1931).

Dès lors la présence d'acide glyoxylique était indiscutable et d'ailleurs elle avait été signalée par divers auteurs, en particulier par Benrath et Fenton.

Acide oxalique. — La caractérisation de l'acide oxalique à l'état de trace n'est pas aisée ; nous fûmes servi par le hasard. Un échantillon d'acide dihydroxymaléique impur contenant des quantités notables de fer, fut mis en solution; au fur et à mesure de l'oxydation, d'ailleurs catalysée par le fer, nous avons observé un dépôt jaunâtre qui, à l'analyse, s'est révélé être de l'oxalate ferreux.

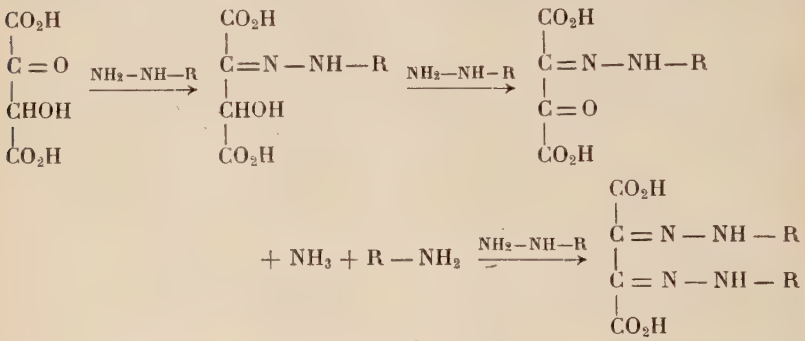
Par ailleurs, dans une solution de tartrate ferreux, nous avons pu précipiter des traces d'oxalate de calcium en milieu acétate d'ammonium.

Aldéhyde glycolique et glyoxal. — Ce sont les deux corps carbonyliques non acides susceptibles d'être produits et qui ont d'ailleurs été signalés par Fenton pour l'aldéhyde glycolique et Benrath pour le glyoxal. Neuberg et Schwenk signalent eux aussi la formation d'aldéhyde glycolique dans l'action de la carboxylase de la levure sur l'acide dihydroxymaléique, tandis que Schmalfuss et Barthmeyer l'obtiennent par chauffage à l'ébullition des solutions d'acide dihydroxymaléique. Pour les caractériser, nous avons tout d'abord débarrassé la solution de tous les autres corps en les précipitant par le sous-acétate de plomb en milieu neutre.

La précipitation par la 2.4.dinitrophénylhydrazine donne un magnifique précipité rouge orangé, mais ne peut être utilisée pour caractériser ces deux corps, car ils donnent la même bisdinitrophé-

nylhydrazone, fondant à 330°, le glyoxal directement, l'aldéhyde glycolique après oxydation de la fonction alcool selon un processus identique à celui qui est invoqué dans la formation des osazones (Pesez et Poirier), valable également pour l'acide dihydroxymaléique (formule 1).

Par contre, par la combinaison de deux réactions d'oxydation, il est possible de mettre ces deux corps en évidence : 100 cm³ de solution déféqués au sous-acétate de plomb, sont repris par SO_4H_2 pour précipiter l'excès de plomb ; on centrifuge et on neutralise au bicarbonate ; on ajoute ensuite 10 cm³ CO_3Na_2N et 50 cm³ d'iode N/100.



Formule 1.

On attend 1 heure et on titre par $S_2O_3Na_2$ N/100 l'iode en excès ; on détermine de la sorte la quantité d'iode consommée, donc la concentration en groupes carbonyles. Sur 100 cm³ de la même solution, également déféquée, on oxyde non plus par l'iode mais par le bichromate M/10 selon la technique préconisée par Nicloux pour le dosage de l'alcool ; on dose de la sorte non seulement les fonctions aldéhydes mais également les fonctions alcool primaire.

Nous avons fait ces dosages sur une solution de tartrate ferreux très anciennement préparée (6 mois environ) et nous avons trouvé :

— dosage par l'iode : X = 16,4 cm³ iode N/100 consommés par 100 cm³ sol. ;

— dosage par $Cr_2O_7K_2$: Y = 7,16 cm³ $Cr_2O_7K_2$ M/10 consommés par 100 cm³ sol. ;

soit 71,6 cm $Cr_2O_7K_2$ M/100.

D'après les équations :

(1) $CHO.CHO + 4I + 2H_2O \rightarrow CO_2H - CO_2H + 4IH.$

(2) $CH_2OH - CHO + 2I + H_2O \rightarrow CH_2OH - CO_2H + 2IH.$

(3) $3CHO - CHO + 2Cr_2O_7K_2 + 8SO_4H_2 \rightarrow 3CO_2H - CO_2H + 2(SO_4)_3Cr_2 + 2SO_4K_2 + 8H_2O.$

(4 $CH_2OH - CHO + Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 \rightarrow CO_2H - CO_2H + (SO_4)_3Cr_2 + SO_4K_2 + 5H_2O.$

On voit que x correspond à $\frac{10A}{4}$ micromolécules de CHO — CHO $+ \frac{10B}{2}$ micromolécules de CH_2OH — CHO et que y correspond à $\frac{30A}{3}$ micromolécules de CHO — CHO + 10B micromolécules de CH_2OH — CHO, d'où : A = 3,88 et B = 1,34.

Comme nous sommes parti de 100 cm³, la solution initiale contenait donc 38,8 micromolécules de CHO — CHO et 13,4 micromolécules de CH_2OH — CHO/litre.

Acide glycolique. — C'est le seul corps en C_2 prévisible que nous n'ayons pu mettre en évidence, faute de réactions d'identification un peu spécifiques. Sa présence néanmoins ne peut faire de doute : il est le produit normal de l'oxydation de l'aldéhyde glycolique ; il peut aussi être donné par réduction de l'acide glyoxylique et par dismutation du glyoxal :

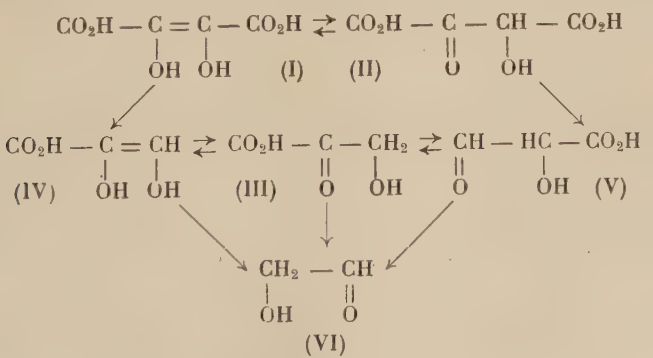
$$CHO — CHO + H_2O \rightarrow CH_2OH — CO_2H.$$

CHAPITRE III

DÉCARBOXYLATION DE L'ACIDE DIHYDROXYMALÉIQUE

Etude quantitative.

L'étude de l'oxydation de l'acide dihydroxymaléique nous a permis de mettre en évidence toute une série de corps. Pour pouvoir saisir mieux ce phénomène, qui est la résultante de deux décarboxylations



Formule 2.

et d'oxydations successives, nous avons étudié l'évolution de solutions d'acide dihydroxymaléique à l'abri de l'air, cette étude devant permettre d'envisager les réactions de décarboxylation seules. Dans ces conditions, l'acide dihydroxymaléique qu'il soit sous forme énolique (I) ou cétonique (II) donne, par une première décarboxylation, l'acide hydroxypyruvique (III) ainsi que ses deux formes tautomères : l'acide réductonique (IV) et le propanolaloïque (V) (Sivohnen, Gosh et Muckherjee). Après une deuxième décarboxylation, ces trois corps en C_3 conduisent à l'aldéhyde glycolique (VI).

Préparation de la solution. — De l'eau distillée est désoxygénée par ébullition, puis refroidie sous vide. Dans 1 litre de cette eau, en opérant toujours sous vide, on introduit 740 mg d'acide dihydroxymaléique ; ceci constitue donc une solution à 5 millimolécules par litre, soit N/100 en hydrogènes réducteurs et en ions H^+ ; cette solution est ensuite répartie, sous CO_2, en 10 flacons de 100 cm^3 à bouchons paraffinés, ou bien conservée en stock d'où sont faits les prélèvements quotidiens sous CO_2 ; les deux techniques ont donné des résultats satisfaisants.

La solution est à pH = 2,7. La température est de 22°-23°.

Techniques utilisées. — Chaque jour nous avons fait une série de dosages sur cette solution afin de connaître les proportions relatives des divers produits d'évolution en fonction du temps.

Dosage à l'iode : 25 cm^3 de solution sont additionnés de 50 cm^3 d'iode N/100. Le mélange qui est à pH = 2,0 environ, est abandonné pendant une heure, l'expérience montrant que dans ces conditions la réaction est terminée et qu'au delà de ce temps il se fait des réactions parasites. On titre ensuite l'excès d'iode par l'hyposulfite N/100.

On dose ainsi :

la totalité d'acide dihydroxymaléique (sous forme énol),
la totalité des corps en C_3 sous forme d'acide réductonique,
soit au total N m.éq/litre.

Dosage de l'acidité : Après avoir dégazéifié sous vide pour chasser le CO_2 dégagé, on titre directement, sur 25 cm^3 par NaOH N/50 en présence de bromothymol bleu soit M m.éq/litre.

Des deux chiffres N et M ainsi obtenus on tire :

a) pour la consommation d'iode :

$$\Sigma C_4 = 2x \text{ m.éq/litre}$$
$$\Sigma C_3 = 2y \text{ m.éq/litre ;}$$

b) pour les ions H^+ :

$$\Sigma C_4 = 2x \text{ m.éq/litre}$$
$$\Sigma C_3 = 2y \text{ m.éq/litre ;}$$

et nous avons :

$$2x + 2y = N$$
$$2x + y = M$$

d'où x m.mol en C_4 par litre $= M - \frac{N}{2}$ et y m.mol en C_3 par litre $= N - M$.

Dosage de $CH_2OH - CHO$: Sur 25 cm³ de solution, on précipite tous les corps acides (c'est-à-dire tous les corps en C_4 et C_3) par le sous-acétate de plomb en milieu neutre. On centrifuge, précipite l'excès de plomb par SO_4H_2, centrifuge de nouveau ; on passe alors

Tableau II

Temps d'évolution de la solution (en jours)	milliéquivalents par litre			millimolécules par litre			
	Iode en milieu acide N	Ions H^+ M	Iode après précipité par Pb N_1	x corps en C_4	y corps en C_3	z corps en C_2	Total
1	8,4	5,6	1,6	1,4	2,8	0,8	5,0
2	6,9	3,9	3,3	0,45	3,0	1,65	5,1
3	5,9	3,15	4,0	0,12	2,75	2,0	4,95
4	4,6	2,4	5,6	0,1	2,2	2,6	4,9
5	3,8	1,9	6,2	0,0	1,9	3,1	5,0
7	2,4	1,2	7,4	0,0	1,2	3,7	4,9
8	1,8	0,9	8,2	0,0	0,9	4,1	5,0
9	1,0	0,5	8,8	0,0	0,5	4,4	4,9
10	1,0	0,5	9,0	0,0	0,5	4,5	5,0

en milieu légèrement alcalin par une solution N de CO_3Na_2, on ajoute un excès d'iode N/100 (50 cm³), on laisse réagir 1 heure et on titre l'excès d'iode par $S_2O_3Na_2$ N/100 (Méthode de Bougault). Soit N_1 m.éq./litre. Comme il faut 2 iodes par molécule d'aldéhyde, on a finalement : $CH_2OH - CHO = z$ m.mol/litre $= \frac{N_1}{2}$ m.mol/litre.

Mesures : Nous avons suivi l'évolution d'une telle solution pendant 10 jours (tableau II).

D'après ces chiffres et surtout les courbes que l'on peut en tirer (cf. fig. 4), on constate tout d'abord que l'acide dihydroxymaléique se décarboxyle très vite. Cette décarboxylation se fait en deux temps, ce qui permet une relative accumulation de corps en C_3 pendant les deux premiers jours. Ces corps en C_3 se décarboxylent à leur tour, la deuxième décarboxylation étant beaucoup plus lente que la première, puisqu'on peut calculer les « périodes » (temps de décomposition de

la moitié du corps mis en réaction), que l'on trouve égales à 12 heures pour l'acide dihydroxymaléique et à 84 heures pour les corps en C_3, ce qui indique que la première décarboxylation est 7 fois plus rapide que la seconde.

Finalement, et en une dizaine de jours, la réaction conduit à l'accumulation d'aldéhyde glycolique.

En résumé, l'acide dihydroxymaléique se décarboxyle spontanément en solution aqueuse, à l'abri de toute oxydation. Par l'intermédiaire de corps en C_3, cette réaction conduit à l'aldéhyde glycolique, la deuxième réaction de décarboxylation étant environ 7 fois plus lente que la première.

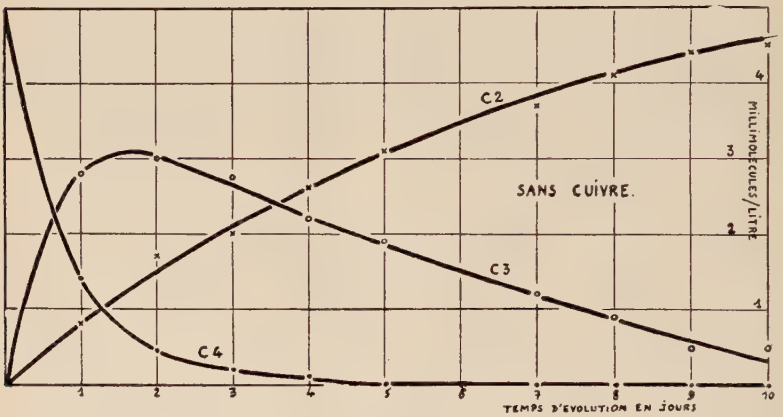


Fig. 4

Influence du cuivre.

On connaît le rôle catalytique du cuivre dans maintes oxydations, notamment celles de l'acide ascorbique, de l'acide tartrique. Nous avons voulu voir si le cuivre pouvait également jouer le rôle de catalyseur dans la décarboxylation de l'acide dihydroxymaléique.

A cet effet nous avons préparé trois solutions, dans les conditions précédemment exposées, mais recevant en outre 0,5, 2 et 4 mg de cuivre sous forme de sulfate. Nous avons refait alors les expériences quotidiennes que nous avons déjà relatées, et dont nous groupons les résultats dans le tableau ci-après, où nous avons intentionnellement confondu les deux solutions à 2 et 4 mg de cuivre, qui nous ont donné des résultats identiques (tableau III).

Si nous comparons les courbes tracées avec ces chiffres (cf. fig. 5) et celles de l'expérience sans cuivre (fig. 4) nous voyons immédiatement l'effet catalytique du métal : avec 0,5 mg de cuivre par litre, la vitesse de décarboxylation de l'acide dihydroxymaléique est doublée

Tableau III

Temps d'évolution des solutions en heures		Milliéquivalents par litre			millimolécules par litre			
		iode en milieu acide (N)	ions H+ (M)	iode après pp.par Pb	corps en C_4 (x)	Corps en C_3 (y)	corps en C_2 (z)	total
3 H	0,5 mg Cu	8,8	8,10	1,2	3,60	0,80	0,60	5,00
	2-4 "	-	-	-	-	-	-	-
6 H	0,5 "	7,7	6,35	2,2	2,5	1,35	1,10	4,95
	2-4 "	6,1	4,85	3,8	1,8	1,25	1,9	4,95
24 H	0,5 "	3,5	2,4	6,5	0,65	1,1	3,25	5,00
	2-4 "	1,85	1,2	8,4	0,3	0,6	4,2	5,10
48 H	0,5 "	1,4	0,9	8,8	0,2	0,5	4,4	5,10
	2-4 "	0,7	0,35	9,6	0,0	0,35	4,8	5,15
72 H	0,5 "	0,4	0,2	9,5	0,0	0,2	4,75	4,95
	2-4 "	0,7	0,15	9,6	0,0	0,15	4,8	4,95
96 H	0,5 "	0,2	0,1	9,8	0,0	0,1	4,9	5,00
	2-4 "	0,15	0,0	9,8	0,0	0,0	4,9	4,90
120 H	0,5 "	0,0	0,0	9,8	0,0	0,0	4,9	4,90
	2-4 "	-	-	-	-	-	-	-

puisque la moitié du corps a disparu en 6 heures au lieu de 12 heures ; d'après la pente de la courbe C_3, la deuxième décarboxylation est sensiblement accélérée, mais nous constatons qu'il se forme moins de corps en C_3, dans les premières heures. Les mêmes phénomènes se retrouvent, encore amplifiés, avec la solution contenant 2 mg de cui-

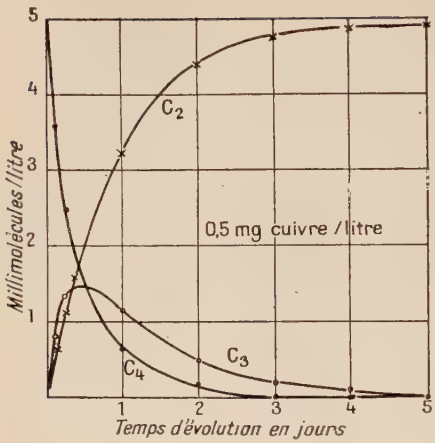


Fig. 5.

vre : la moitié du corps en C_4 est décarboxylée en un peu plus de 3 heures, mais il se forme très peu de corps en C_3 ; l'acide dihydroxymaléique, en présence de traces de cuivre, se décompose donc plus vite et ceci par double décarboxylation directe.

Cette catalyse est particulièrement importante, car elle est provoquée par des doses de cuivre qui sont à l'échelle biologique et que l'on retrouve dans le sang et dans les vins, par exemple.

DEUXIÈME PARTIE

L'ACIDE DIOXYTARTRIQUE

Le premier terme de l'oxydation de l'acide dihydroxymaléique est l'acide dioxytartrique $CO_2H — CO — CO — CO_2H$. Ce dernier est lui aussi très sensible à la décarboxylation et à l'oxydation et l'étude de cette décomposition va nous permettre de mettre en évidence de nouveaux corps.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE LA DÉCARBOXYLATION

Nous avons tout d'abord étudié la décomposition de l'acide dioxytartrique, en solution aqueuse, sous vide, ceci nous permettant de mettre en évidence la décarboxylation seule. *A priori*, on peut prévoir que par perte du premier carboxyle, l'acide dioxytartrique conduit tout d'abord à l'acide glyoxylcarbonique (Fenton et Ryffel, Benrath) $CO_2H — CO — CHO$ et qu'après départ du deuxième caboxyle on aboutit finalement au glyoxal $CHO — CHO$.

Nous avons opéré sur une solution à 740 mg par litre, soit M/200 (5 millimolécules par litre) c'est-à-dire N/100 en ions H^+ et en carboxyles. Cette solution a été préparée sous vide avec de l'eau désoxygénée et conservée sous vide. Le *p*H était de 2,7 et la température de 22°.

Techniques utilisées. — Chaque jour, les dosages suivants ont été effectués :

a) *Dosage des carboxyles :* Après avoir chassé sous vide le CO_2 dégagé, on titre directement, sur 25 cm³, par NaOH N/50 en présence de bromothymol bleu. Soit M milliéquivalents par litre ; on dose ainsi l'acide dioxytartrique (C_4), 2 milliéquivalents par millimolécule, et l'acide glyoxylcarbonique (C_3), 1 milliéquivalent par millimolécule.

b) *Dosage des carbonyles totaux :* On utilise la technique à l'hydroxylamine précédemment décrite ; à 25 cm³ de solution ajustée à *p*H = 4 on ajoute 10 cm³ NH_2OH, HCl N/10 ajustée à *p*H = 4, on laisse réagir 20 min et on dose HCl libéré par NaOH N/50, en ramenant le *p*H à sa valeur initiale de 4,0. Soit K milliéquivalents par litre. On dose ainsi l'acide dioxytartrique (C_4), l'acide glyoxylcarbonique (C_3) et le glyoxal (C_2), ces trois corps à raison de 2 milliéquivalents par millimolécule.

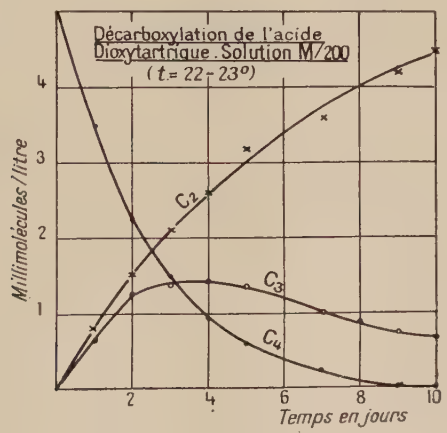


Fig. 6.

c) *Dosage des carbonyles après défécation :* 25 cm³ de solution sont déféqués à *p*H = 7 par 5 cm³ de sous-acétate de plomb, on centrifuge. On précipite l'excès de plomb par SO_4H_2, on centrifuge, on ajuste à *p*H = 4 et on dose les carbonyles. Soit N milliéquivalents

par litre, représentant uniquement le glyoxal (C_2) à raison de 2 milliéquivalents par millimolécule.

On a donc finalement :

$$\text{Glyoxal } (C_2) = \frac{N}{2} \text{ m.mol/litre.}$$

$$\text{Acide glyoxylcarbonique } (C_3) = K - (M + N) \text{ m.mol/litre.}$$

$$\text{Acide dioxytartrique } (C_4) = \frac{2M + N - K}{2} \text{ m.mol/litre.}$$

Résultats analytiques. — Ces dosages quotidiens nous ont donné les résultats suivants (cf. tableau IV). Pour les carbonyles totaux, ainsi qu'il fallait s'y attendre, on trouve un chiffre constant puisqu'il n'y a pas de perte de carbonyles ; ces dosages n'ont été faits que pour montrer qu'il n'y a pas eu d'oxydation au cours des expériences.

De ces chiffres et des courbes qui en ont été déduites (cf. fig. 6), on vérifie qu'en l'absence d'oxygène, l'acide dioxytartrique se décarboxyle en acide glyoxylcarbonique, puis en glyoxal, tout comme se décar-

Tableau IV

Temps d'évolution de la solution, en jours. -	milliéquivalents par litre			millimolécules par litre		
	ions H^+ (M)	carbonyles totaux (K)	carbonyles après défécation au plomb. (N)	ac.dio. xytar- trique C4	ac.gly- oxyl- carbo- nique C3	Glyoxal C2
1	7,65	9,9	I,6	3,5	0,65	0,8
2	5,75	I0,0	3,0	2,25	I,25	I,5
3	4,35	9,9	4,2	I,50	I,35	2,I
4	3,3	9,9	5,2	0,95	I,4	2,6
5	2,55	I0,3	6,4	0,6	I,35	3,2
7	I,5	9,7	7,2	0,25	I,0	3,6
8	I,4	I0,3	8,0	0,25	0,9	4,0
9	0,75	9,9	8,4	0,0	0,75	4,2
I0	0,65	I0,3	9,0	0,0	0,65	4,5

boxyle l'acide dihydroxymaléique en divers corps en C_3 et en aldéhyde glycolique, mais avec des vitesses moindres. Le temps de demi-réaction, pour la première décarboxylation, qui était de 12 heures pour l'acide dihydroxymaléique, est ici supérieur à 40 heures; pour la deuxième décarboxylation, ce temps est de 150 heures environ au lieu de 84, sensiblement le double. C'est ce qu'avaient déjà indiqué Wieland et Franke.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'OXYDATION

Afin de mettre plus aisément en évidence les corps produits par l'oxydation de l'acide dioxytartrique, nous avons étudié un échantillon de cet acide qui avait été conservé pendant près de 3 ans en glacière.

Etude qualitative. — Le produit, devenu déliquescent, ne donne pratiquement plus la réaction de la tartrazine ; on peut donc assurer *a priori* qu'il ne contient plus ni acide dioxytartrique ni acide glyoxylcarbonique qui, lui aussi, avec son carboxyle et ses deux carbonyles donnerait une intense réaction de la tartrazine.

En milieu acétate d'ammonium, la solution du produit donne un précipité avec le chlorure de calcium ; ce précipité, redissous dans un acide fort, réduit le permanganate mais ne donne pas de précipité avec la dinitrophénylhydrazine ; il ne peut donc s'agir que d'acide oxalique.

La solution initiale, par contre, précipite avec la dinitrophénylhydrazine, preuve de l'existence d'une ou plusieurs fonctions carbonyle.

Après précipitation par le sous-acétate de plomb, la solution ne donne plus de dinitrophénylhydrazone ; il en est de même du produit d'entraînement à la vapeur en milieu faiblement alcalin (pH = 8,2) ; le produit ne contient donc pas de glyoxal.

Si l'entraînement à la vapeur a lieu en milieu acide, le distillat donne un précipité de dinitrophénylhydrazone ; il ne peut s'agir que d'acide glyoxylique, mais il est aisé de montrer que cet acide est formé au cours de la distillation. En effet le produit initial ne précipite pas par le dimédon, ce qui montre l'absence de groupe aldéhydique ; par ailleurs, tous les carboxyles sont précipitables par le baryum, alors que le glyoxylate de baryum n'est insoluble qu'en milieu alcoolique. Enfin si on chauffe le produit en milieu chlorhydrique en présence de naphtorésorcine (réaction de Tollens), on n'obtient aucune coloration, alors qu'une trace d'acide glyoxylique aurait donné une intense coloration rouge (Bergmann et Wolff).

Si on précipite le produit par la dinitrophénylhydrazine, on obtient un produit fondant à 200°, très soluble dans l'eau bicarbonatée ; or la dinitrophénylhydrazone de l'acide mésoxalique fond à 202°. Nous avons aussi préparé la phénylhydrazone fondant à 172°-173° ce qui correspond aussi à l'acide mésoxalique (Chattaway et Harris).

Il est hors de doute que nous nous trouvons en présence d'un mélange d'acide mésoxalique $CO_2H-CO-CO_2H$ et d'acide oxalique CO_2H-CO_2H, ainsi que l'avaient déjà vu Wieland et Franke. Ceci montre que l'oxydation de l'acide glyoxylcarbonique est plus rapide que sa décarboxylation. On peut en déduire aussi que la vitesse d'oxydation de l'acide glyoxylique est supérieure à celle de la décarboxylation de l'acide mésoxalique. Nous avons donc la chaîne de réactions suivante :

$$CO_2H-CO-CO-CO_2H \rightarrow [CO_2H-CO-CHO+CO_2]$$
$$\xrightarrow{+O} CO_2H-CO-CO_2H \rightarrow [CO_2H-CHO+CO_2] \xrightarrow{+O} CO_2H-CO_2H.$$

Etude quantitative. — a) *Dosage de l'eau :* 1,065 g de produit est séché sous vide à 65°. On pèse 0,745 g de produit sec. Il y a donc 30 p. 100 d'eau.

b) *Dosage des carbonyles :* On dose par l'hydroxylamine, sur 25 cm³ de solution à 10 g par litre; il faut 5,5 cm³ NaOH N/10, ce qui fait 22 m.éq de carbonyles par litre de solution.

c) *Acidité totale :* 100 cm³ de la solution précédente sont dosés par NaOH N/2 : il en faut 27,5 cm³, ce qui représente 137,5 m.éq ions H^+/litre.

d) *Dosage de l'acide oxalique :* 50 cm³ de la solution sont précipités par le chlorure de calcium en milieu acétate d'ammonium ; on glace pendant 4 heures, lave le précipité, sèche et pèse ; on trouve 305 mg. Or 1 m.éq d'oxalate de calcium équivaut à 64 mg. On a donc 4,75 m.éq dans la prise et 95 m.éq/litre. Par ailleurs, le précipité, redissous dans l'acide sulfurique est titré par MnO_4K N/10 ; on trouve là aussi 95 m.éq d'acide oxalique/litre.

e) *Acide mésoxalique :* il reste donc 42,5 m.éq ions H^+ pour l'acide mésoxalique. Comme on a dosé par ailleurs 22,0 m.éq de carbonyle et qu'il y a 2 H^+ pour un carbonyle, ces deux chiffres coïncident à 3 p. 100.

En résumé, pour 100 g de produit brut, nous avons : 30,0 g d'eau ; 42,75 g d'acide oxalique ; 25,96 g d'acide mésoxalique ; total 98,71 g. L'indosé est donc de 1,3 p. 100.

Conclusions. — L'étude de la décarboxylation de l'acide dioxytartrique nous a permis de mettre en évidence l'acide glyoxylcarbonique et le glyoxal. En présence d'oxygène il se produit de l'acide mésoxalique et de l'acide oxalique, ainsi que l'avaient déjà montré Wieland

et Franke avec, comme produits intermédiaires, l'acide glyoxylcarbonique, et l'acide glyoxylique que nous avons mis en évidence au sujet de l'oxydation de l'acide dihydroxymaléique.

Quant à l'acide tartronique, $CO_2H - CHOH - CO_2H$, que Lachman indique comme produit dérivé de l'acide dioxytartrique, nous ne l'avons pas identifié. D'ailleurs, il faudrait pour admettre cette hypothèse, invoquer le passage à l'acide glyoxylcarbonique, puis oxydation en acide mésoxalique, puis réduction en acide tartronique ; cette oxydation, suivie d'une réduction, implique des conditions d'évolution assez spéciales, mais qu'évidemment il serait possible de trouver dans des milieux tel que le vin qui est précisément soumis, au cours de son élaboration à des oxydations et des réductions successives. Par contre, l'acide tartronique pourrait se produire très facilement à partir de l'acide dihydroxymaléique, décarboxylé en propanolaloïque, puis oxydé :

$$CO_2H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CO_2H \xrightarrow{-CO_2} CO_2H-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{CH} \xrightarrow{+O} CO_2H-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CO_2H.$$

C'est d'ailleurs ce qu'ont observé Schmalfuss et Barthmayer en chauffant à 70° le dihydroxymaléate de mercure. Mais comme pour l'acide glycolique, dont la présence est certaine, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence ces deux acides-alcools d'une façon probante.

Nous avons vu précédemment que l'acide dioxytartrique est très sensible à l'oxydation et se décarboxyle rapidement en acide mésoxalique puis oxalique.

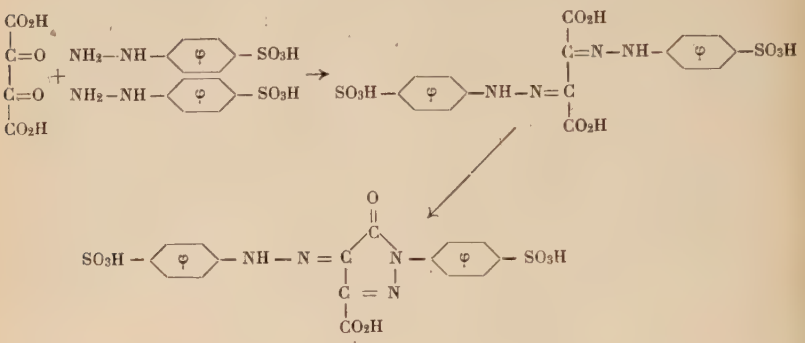
Nous allons maintenant étudier cette instabilité plus en détail, en fonction non seulement du temps, mais aussi du *p*H et des catalyseurs tels que le cuivre et le fer. Pour cela nous nous sommes servi d'une réaction dont nous avons déjà parlé et que nous allons tout d'abord étudier plus particulièrement : la réaction de la tartrazine.

CHAPITRE III

LA RÉACTION DITE « DE LA TARTRAZINE »

C'est en 1887 que Ziegler et Lacher ont pour la première fois décrit la condensation de l'acide dioxytartrique avec la para-sulfophénylhydrazine ; cette réaction aboutit à la formation d'un dérivé monosubstitué à froid, disubstitué à chaud ; ce dernier se sépare sous forme d'une poudre orangée soluble dans l'eau, à laquelle Ziegler et Lacher donnèrent le nom de « Tartrazine » : deux molécules de *p*-sulfophé-

nylhydrazine s'unissent à une molécule d'acide dioxytartrique pour donner une bis-*p*-sulfophénylhydrazone qui serait susceptible de se cycliser pour donner la tartrazine :



Formule 3.

Ziegler et Lacher opéraient sur des solutions très concentrées, ce qui explique la précipitation du colorant formé ; mais si on opère sur des solutions de concentrations susceptibles de se rencontrer dans les milieux biologiques, c'est-à-dire au maximum N/100 en acide dioxytartrique, le colorant jaune formé est parfaitement soluble et peut prêter à un dosage colorimétrique de l'acide dioxytartrique. Cette réaction a été à maintes reprises utilisée pour caractériser l'acide dioxytartrique, notamment par Genevois et Mlle Gatet, mais jamais à des fins quantitatives. Ces auteurs ont signalé qu'elle n'était pas spécifique, et qu'elle était donnée par « les corps α-dicétoniques, en particulier les acides déhydro-ascorbique, glyoxylcarbonique, la réductone... ».

Nous avons donc entrepris l'étude systématique et quantitative de cette réaction, afin d'essayer d'en dégager une méthode de dosage de l'acide dioxytartrique et des autres corps donnant cette réaction.

Conditions expérimentales. — Dans toutes nos expériences nous allons utiliser comme réactif une solution aqueuse fraîchement préparée de *p*-sulfophénylhydrazine à 5 g par litre. Cette solution ne se conserve pas ; légèrement jaune au moment de sa préparation, elle ne tarde pas à prendre une coloration plus intense et au bout de 24 heures elle est devenue d'un rouge-orangé foncé. Il faut donc utiliser un réactif préparé au moment de l'emploi et avoir soin, dans toutes les lectures d'absorption à l'électrophotomètre, de faire un essai-témoin avec le réactif seul pour en déterminer l'absorption propre. Nous avons toujours utilisé un volume de ce réactif tel que nous en ayons un gros excès par rapport à la quantité théorique, après

avoir vérifié qu'il importait seulement d'en avoir un excès, quel qu'il soit.

La réaction de la tartrazine donne une coloration jaune ; on en mesure l'intensité par son absorption, grâce à l'électrophotomètre de Meunier, modifié sur les plans de M. Genevois pour être directement éclairé en lumière monochromatique : la source lumineuse est constituée par une lampe à vapeurs de mercure ; un écran bleu ne laisse passer que la raie $\lambda = 436$ mμ du mercure ; le flux monochromatique vient alors frapper l'arête d'un prisme qui le partage en deux flux égaux, chacun allant exciter une des cellules photoélectriques de l'appareil. Les cuves utilisées, en quartz, ont une épaisseur de 1 cm.

Nous exprimerons toujours les absorptions en divisions du tambour de l'électrophotomètre, pour la longueur d'onde $\lambda = 436$ mμ.

Dans une cuve de l'électrophotomètre nous introduisons 5 cm³ d'une solution environ N/1 000 d'acide dioxytartrique et 1 cm³ de réactif ; dans la cuve-témoin, 5 cm³ d'eau et 1 cm³ de réactif ; pendant toute la durée de l'expérience, l'appareil est réglé sur cette cuve-témoin ; dans la cuve de réaction, on voit se développer une belle coloration jaune et on mesure l'absorption de 10 en 10 min (tableau V).

Tableau V

Temps de réaction en minutes	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
Absorptions	200	227	249	260	276	284	293	299	305	309	315	321	323	327	331

La courbe bien régulière ainsi obtenue indique que la réaction n'est pas terminée au bout de 2 heures et demie, ce qui n'est guère commode pour un dosage.

Nous avons fait alors la réaction au bain-marie bouillant.

Influence du temps de chauffage. — Dans des tubes à essais gradués à 20 cm³, nous avons mis 2 cm³ de solution à 100 mg d'acide dioxytartrique par litre + 3 cm³ d'eau + 2 cm³ de réactif ; tous les tubes sont immergés dans un bain-marie bouillant ; au bout d'un temps donné, on sort un tube ; on le refroidit rapidement, on complète le volume à 20 cm³ et on mesure l'absorption du colorant formé. On peut ainsi construire une courbe (cf. fig. 7) qui présente un palier maximum entre 7 et 20 min de chauffage. D'autres essais, comme le

suivant, nous ont montré qu'au delà de 20 min, l'intensité du colorant formé tend à décroître très lentement (tableau VI).

Cette chute d'intensité est d'ailleurs très faible puisque après 1 heure de chauffage elle n'est que de 4 p. 100 par rapport au maximum.

Tableau VI

Temps de chauffage en minutes	2	4	6	8	10	12	15	17	20	30	45	60
Absorptions.	153	215	231	237	239	240	236	238	238	229	226	224

Dans toutes les expériences suivantes nous avons choisi une durée de chauffage de 15 min, ce qui est très près de l'optimum.

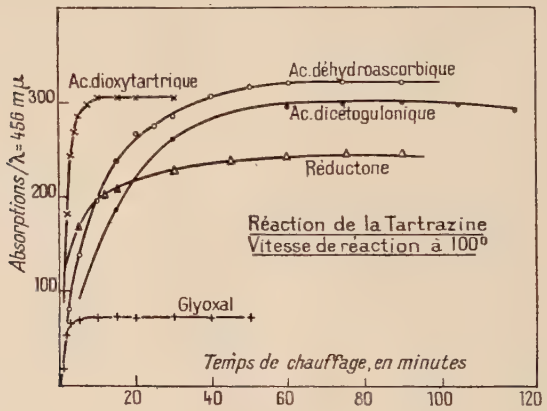


Fig. 7.

Influence du *p*H de réaction. — Au cours de nos essais, nous avons été amené à envisager la question du *p*H auquel est faite la réaction, ce qui semblait avoir une très grosse importance, et à déterminer pour quelle valeur de *p*H la réaction est maximum. Pour cela, nous avons mis dans des tubes à essais 5 cm³ de solution d'acide dioxytartrique + 5 cm³ d'eau distillée + 2 cm³ de réactif, puis une certaine

quantité de ClH ou de soude N/20 déterminée à l'avance au *p*H-mètre, pour porter le milieu à des *p*H variant de 2,25 à 3,40, des essais préliminaires nous ayant montré que le *p*H optimum était compris entre 2,5 et 3,5. Tous les tubes sont immergés 15 min dans le bain-marie bouillant, puis refroidis, complétés à 20 cm³ et l'on fait les mesures d'absorption.

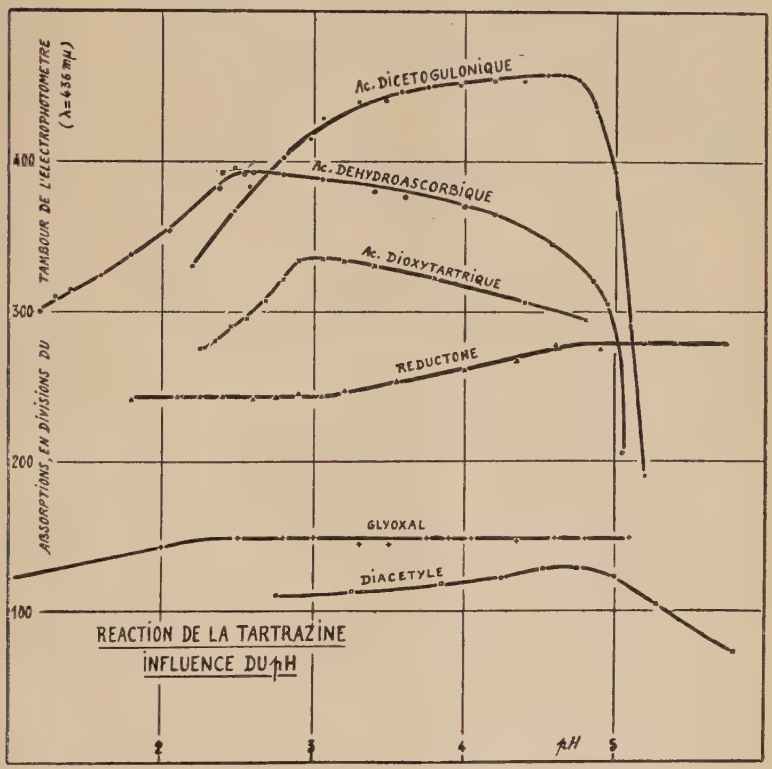


Fig. 8.

En portant en abscisses les *p*H de réaction et en ordonnées les mesures d'absorption, la courbe ainsi construite (cf. fig. 8) présente un maximum entre 2,9 et 3,2. C'est donc à $pH = 3{,}0$ que nous ferons les essais ultérieurs. Nous avons vérifié qu'à un *p*H défavorable ($pH = 2{,}5$ par exemple) l'amplitude de la réaction n'est pas modifiée

par un chauffage plus prolongé : un *p*H donné impose vraiment une limite à la réaction et cette limite est maximum à *p*H = 2,9-3,2.

Comportement de l'acide dioxytartrique, en fonction du temps et du *p*H vis-à-vis de la *p*-sulfophénylhydrazine. — Nous avons constaté qu'il était impossible, sur une solution, de retrouver la même amplitude de réaction à quelques minutes d'intervalle : telle solution qui donne une coloration dont l'absorption est de 305 13 min après sa préparation, voit cette absorption tomber à 237 si l'on fait la réaction au bout d'une heure, 191 si la réaction est faite au bout de 2 heures, etc., cela n'a rien de surprenant puisque nous savons que l'acide dioxytartrique en solution aqueuse, et surtout en présence d'O_2, est très instable; nous avons étudié l'influence du *p*H sur cette instabilité. Pour cela nous avons préparé 8 solutions d'acide dioxytartrique à 50 mg/litre, tamponnées à des *p*H variant de 1,2 à 6,85. Le temps

Tableau VII

*p*H de conservation des solutions	Absorptions mesurées après un temps de conservation de				
	1 h 20	1 h 50	2 h 25	3 h	3 h 30
1,2	153	125	114	120	84
2,1	187	162	157	148	142
2,7	245	220	190	182	162
3,2	202	170	134	125	107
3,8	160	120	82	70	52
4,25	113	77	42	35	19
4,7	100	57	22	—	10
6,85	45	10	9	8	—

étant compté à partir du moment où l'acide est versé dans le tampon, on prélève de temps en temps 5 cm³ de chaque solution, on ajoute 2 cm³ de réactif et la quantité de soude ou d'acide chlorhydrique N/20 préalablement calculée pour amener le *p*H à 3,0 dans tous les tubes; on porte alors au bain-marie pendant 15 min, puis on refroidit, complète à 20 cm³ et fait les mesures d'absorption (tableau VII).

Ce premier essai nous ayant montré que le maximum de stabilité des solutions était obtenu pour un *p*H compris entre 2,1 et 3,2 nous

avons fait une deuxième expérience avec une échelle de *p*H plus serrée (tableau VIII).

Tableau VIII

*p*H de conservation des solutions	Absorptions mesurées après un temps de conservation des solutions égal à		
	1 h 30	2 h 15	4 h 30
2,4	264	233	162
2,5	271	238	163
2,6	276	243	160
2,7	266	231	139
2,8	264	227	141
2,9	259	215	127
3,0	254	205	122
3,1	246	199	107
3,2	236	193	97

D'après ce tableau le *p*H optimum de conservation des solutions est 2,6, mais même à ce *p*H, la stabilité de l'acide dioxytartrique est bien faible, comme le précise l'essai suivant : jusqu'à maintenant, la longueur des manipulations à effectuer sur 8 ou 9 solutions ne nous a pas permis de contrôler l'évolution de ces solutions avant 1 h 30. Nous avons maintenant préparé une solution au *p*H optimum = 2,6 de sorte que nous avons pu mettre le premier tube au bain-marie

Tableau IX

Age de la solution en minutes . .	3 1/2	17	32	45	60	75	90	105	120	135
Absorptions . .	312	294	271	264	250	230	215	201	196	191

3 min 1/2 après la mise en tampon de l'acide dioxytartrique (tableau IX). Donc même au *p*H optimum de stabilité, l'acide dioxytartrique est détruit pour 28 p. 100 en 1 heure, 38 p. 100 en 2 heures.

Nous avons ensuite repris la même expérience à pH = 4,7 qui est le pH optimum de réaction de l'acide dicétogulonique (tableau X) :

Tableau X

Age de la solution en minutes . .	14	40	55	70	87	100	115
Absorptions . .	294	204	161	138	100	80	64

l'acide dioxytartrique est évidemment détruit beaucoup plus vite : 50 p. 100 en 1 heure, 80 p. 100 en 2 heures (cf. fig. 9).

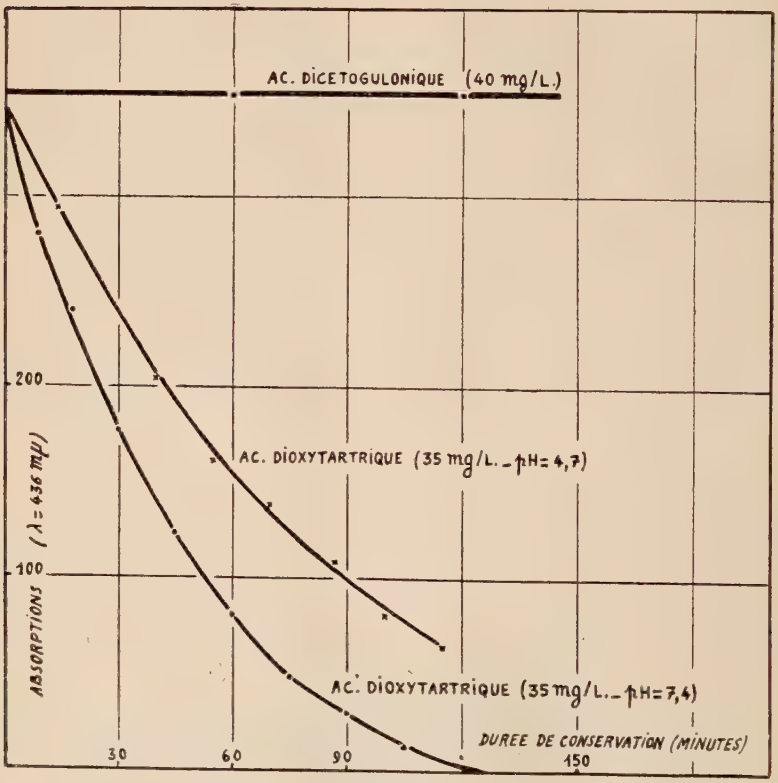


Fig. 9.

Cette destruction est encore beaucoup plus rapide à pH = 7,4 (cf. fig. 9), la réaction étant faite comme précédemment à pH = 4,7 (tableau XI).

Tableau XI

Age de la solution en minutes . .	9	18	30	45	60	75	90	105	120
Absorptions . .	280	240	177	123	80	48	30	12	8

Remarquons que l'extrapolation des deux courbes de la figure 6 conduit à la même ordonnée d'origine, ce qui est normal puisqu'il s'agit de deux solutions à 35 mg par litre environ.

Sur la même figure nous avons porté la courbe d'évolution d'une solution d'acide dicétogulonique à 40 mg/litre qui, elle, est bien stable. Ceci est très important pour doser côte à côte les acides dioxytartrique et dicétogulonique.

Courbe d'étalonnage de la réaction de la tartrazine. — Etant donnée l'instabilité de l'acide dioxytartrique, il s'avérait difficile d'obtenir une courbe d'étalonnage, puisqu'il aurait fallu pour cela pouvoir « saisir » plusieurs solutions de titres différents au temps zéro.

Aussi avons-nous dû établir, pour chaque solution de titre donné, une courbe de destruction en fonction du temps analogue à celles de la figure 9, extrapoler à l'origine des temps, et avec ces ordonnées d'origine construire une courbe des absorptions en fonction de la quantité d'acide dioxytartrique mis en réaction; nous ne reproduirons pas le détail de ces opérations, longues et monotones, qui nous ont amené à la courbe représentée sur la figure 10; nous l'avons établie non pas au pH optimum de réaction (pH = 3,0), mais à pH = 4,7, qui est le pH de réaction optimum pour l'acide dicétogulonique, cette courbe nous ayant servi à doser côte à côte l'acide dioxytartrique et l'acide dicétogulonique. Pour la même raison nous avons utilisé un chauffage au bain-marie non pas de 15 mais de 75 min.

Nous avons obtenu une droite passant par l'origine (cf. fig. 10), ce qui montre que la réaction suit parfaitement la loi de Beer-Lambert, c'est-à-dire que les absorptions mesurées sont proportionnelles aux quantités d'acide dioxytartrique mis en réaction.

Il nous faut ajouter une remarque très importante : si, comme nous l'avons vu, une solution d'acide dioxytartrique se détruit spontanément à froid, il va sans dire qu'à chaud cette destruction est beaucoup plus rapide. Mais si ce chauffage est effectué en présence de p-sulfo-

phénylhydrazine, même au bout de 1 heure, la destruction est infime. Dans ces conditions il paraît évident qu'à froid la tartrazine formée sera parfaitement stable et ceci a une grosse importance, devant permettre d'opérer un grand nombre de dosages à la fois, puisque nous aurons toute latitude, une fois les tubes refroidis, pour mesurer les absorptions (En fait la coloration évolue lentement, et ceci est dû à l'excès de réactif; mais comme toutes les mesures sont faites par rapport à un témoin, finalement on ne trouve aucune différence).

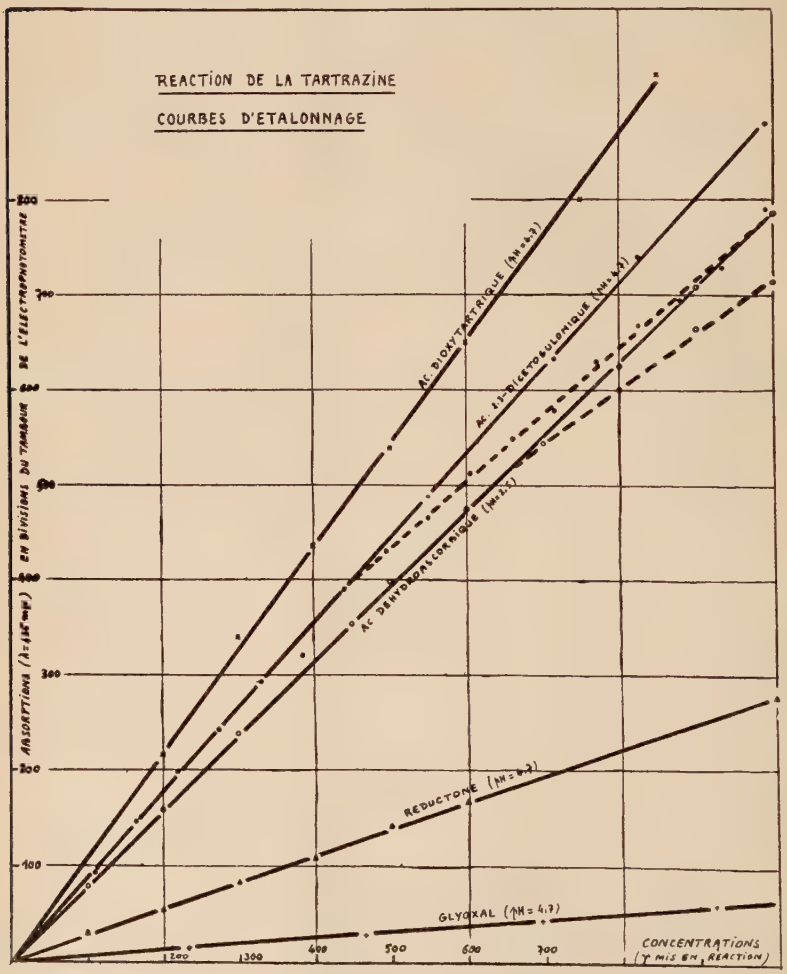


Fig. 10.

En conclusion, l'acide dioxytartrique donne avec la *p*-sulfophénylhydrazine une coloration jaune; la réaction, qui suit la loi de Beer-Lambert, est très lente à froid, mais maximum pour 10 à 20 min de chauffage au bain-marie bouillant. Le *p*H optimum est aux environs de 3,0.

Spécificité de la réaction. — L'acide dioxytartrique n'est pas seul à donner la réaction de la tartrazine. En premier lieu, nous envisagerons son produit de réduction, l'acide dihydroxymaléique.

Acide dihydroxymaléique. — L'acide dihydroxymaléique est tellement sensible à l'oxydation qu'il conduit pour ainsi dire automatiquement à l'acide dioxytartrique; aussi n'est-il pas surprenant que ses solutions donnent la réaction de la tartrazine; peut-être d'ailleurs réagit-il lui-même sous sa forme cétonique avec la *p*-sulfophénylhydrazine pour donner un dérivé monosubstitué, puis disubstitué : (cf. formule 1 page 16).

L'étude des spectres d'absorption des *p*-sulfophénylhydrazones (cf. fig. 11) nous a permis de montrer que l'acide dihydroxymaléique doit réagir au moins en partie sous sa forme cétonique, puisque le spectre du colorant formé est différent de celui que donne l'acide dioxytartrique : pour le premier, on observe un maximum d'absorption

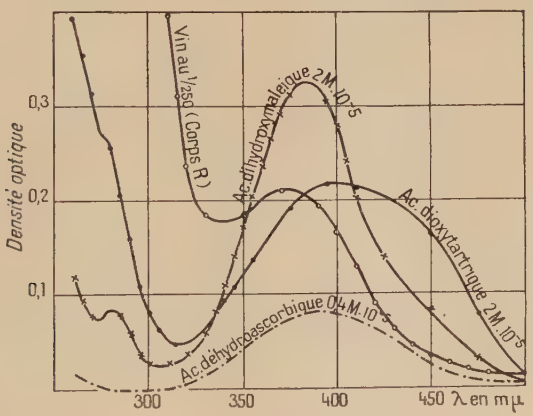


Fig. 11.

pour $\lambda = 280$ et 385 mμ alors que ce maximum est à $\lambda = 400$ mμ pour le second.

Quoi qu'il en soit il n'est pas possible par cette réaction de le séparer de l'acide dioxytartrique. Nous nous sommes trouvé devant le même problème avec les acides ascorbique et déhydroascorbique et nous avons été également amené à en doser la somme, après oxydation par l'iode du dérivé réduit.

Autre corps donnant la réaction de la tartrazine. — Nous avons publié par ailleurs, en 1951 et en 1953, une étude de la réaction de la tartrazine avec les corps suivants : acides ascorbique, déhydroascorbique et dicétogulonique, réductone, glyoxal, diacétyle, oses. Tous ces corps donnent une coloration jaune avec la *p*-sulfophénylhydrazine, dans des conditions de *p*H et de temps de chauffage variées ; nous résumerons les conclusions auxquelles nous sommes parvenu dans le tableau XII où nous avons groupé les conditions expérimentales de réaction pour chaque corps. Nous y avons adjoint ce que nous avons appelé la « réaction micromoléculaire » qui désigne l'absorption

Tableau XII

	acide dioxytartrique	acide dicéto-gulonique	acide déhydro-ascorbique	réductone	glyoxal	diacétyle
vitesse de réaction à froid.	assez faible	très faible	très fai faible	très faible	assez faible	réaction rapide mais incomplète
Temps optimum de chauffage en minutes	10-20	75-90	75-90	60-75	10-20	5
pH optimum de réaction	3,0	4,7	2,5	4,5-5,5	2,0-7,0	4,6
stabilité des solutions à froid.	très faible	excellente	excellente	excellente	excellente	excellente
stabilité des solutions à 100°.	nulle	nulle	nulle	excellente	excellente	excellente
réaction micromolé culaire.	153	170	134	24,5	3,7	4-6
poids moléculaire.	146	192	174	88	58	86

du colorant obtenu pour une micromolécule du corps mis en réaction. Enfin, la comparaison des stabilités des solutions à froid et au bain-marie nous a permis de proposer une méthode de dosage spécifique et sélective de tous ces corps, même lorsqu'ils se trouvent tous en mélange.

CHAPITRE IV

ACTION DU CUIVRE ET DU FER

Nous avons jusqu'ici étudié des solutions simples; nous allons maintenant montrer la fragilité de l'acide dioxytartrique, dès qu'on introduit dans la solution une trace de sel de métal lourd.

Action du cuivre sur l'acide dioxytartrique. — Si, à une solution d'acide dioxytartrique, on ajoute une trace de sulfate cuivrique,

2 mg par exemple, on observe que la réaction de la tartrazine est fortement diminuée, voire inhibée, selon les concentrations. Cette action inhibitrice du cuivre peut porter soit sur la réaction de la tartrazine elle-même, soit sur la destruction de l'acide dioxytartrique avant réaction : nous allons montrer qu'en réalité les deux phénomènes sont concomitants.

Influence sur la conservation des solutions. — Nous avons préparé cinq solutions d'acide dioxytartrique à environ 50 mg par litre, à pH = 3,5, pouvant renfermer plus ou moins de cuivre. La première solution a été préparée avec de l'eau dépourvue de cuivre, obtenue sur échangeur d'ions; la deuxième a été préparée avec de l'eau distillée dans un appareil en cuivre; les trois autres ont reçu respectivement : 0,5; 2,5 et 5,0 mg de cuivre par litre, sous forme de SO_4Cu, $5H_2O$. Sur ces cinq solutions nous avons suivi la destruction de l'acide dioxytartrique en fonction de « l'âge » des solutions en faisant de temps à autre la réaction de la tartrazine sur 5 cm³ de solution + 2 cm³ de réactif; pH = 3,0; 15 min de chauffage. Les solutions ont été conservées à 20° (tableau XIII).

Tableau XIII

Durée de conservation des solutions en minutes	Solution dans l'eau passée sur échangeurs d'ions	Solution dans l'eau distillée ordinaire	Solution à 0,5 mg Cu par litre	Solution à 2,5 mg Cu par litre	Solution à 5,0 mg Cu par litre
5	240	236	190	142	43
10	235	228	180	102	22
15	226	220	166	73	13
20	219	210	154	54	8
30	207	200	130	31	3
40	201	186	-	18	0
50	193	-	100	8	-
60	181	164	85	4	-
75	170	-	-	2	-
90	155	136	54	0	-
120	134	110	42	-	-
150	118	-	-	-	-
180	-	-	23	-	-
240	-	-	13	-	-
300	-	-	6	-	-
Temps de demi réaction en minutes	138	104	32	4	2

Si nous portons en abscisses le temps de conservation des solutions et en ordonnées les absorptions mesurées, nous obtenons une famille de courbes (cf. fig. 12) dont l'examen nous permet de tirer les conclusions suivantes.

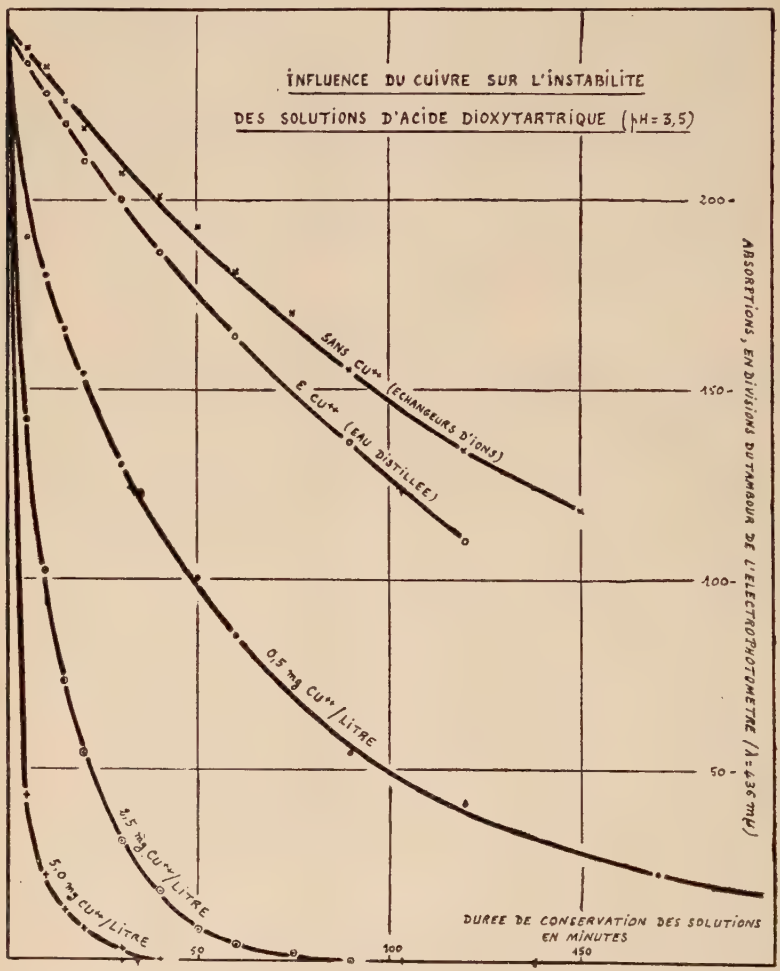


Fig. 12.

Tout d'abord, même sans aucune trace de cuivre, l'acide dioxytartrique se détruit spontanément en solution aqueuse. Dans l'eau distillée ordinaire, contenant toujours des traces de cuivre, cette destruction est un peu plus rapide et sa vitesse va s'accentuant quand on ajoute des quantités croissantes de cuivre, comme l'attestent les valeurs du temps de demi-réaction que nous avons portées dans le bas du tableau.

Donc le cuivre accélère la vitesse de destruction de l'acide dioxytartrique, et cette vitesse est fonction de la quantité de métal mise en jeu.

Influence sur la réaction de la tartrazine. — Sur des solutions identiques aux précédentes, nous suivons la réaction de la tartrazine en fonction du temps de chauffage : tous les tubes sont mis au bain-marie au même moment, alors que les solutions ne sont préparées que depuis 5 min.

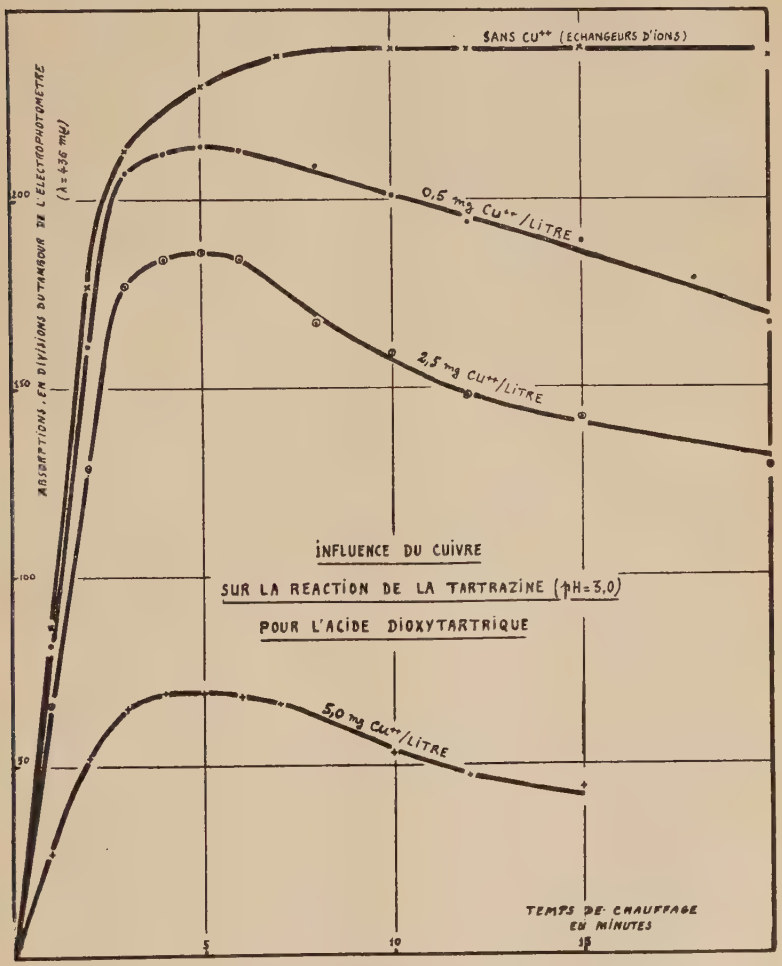


Fig. 13.

En portant en abscisses les temps de chauffage et en ordonnées les absorptions, nous obtenons des courbes (cf. fig. 13) qui révèlent plusieurs phénomènes :

D'abord, après 15 min de chauffage, nous trouvons exactement les chiffres de l'expérience précédente pour les solutions âgées de 5 min : le phénomène est donc bien reproductible.

Comme il fallait s'y attendre l'intensité de la réaction est diminuée par le cuivre; chose plus curieuse, les courbes présentent non plus un palier entre 10 et 20 min, mais un maximum vers 5 min, puis une chute, correspondant à une destruction de la tartrazine formée.

Ce dernier phénomène est bien différent de la destruction de l'acide dioxytartrique, comme le montrent les expériences suivantes :

Tout d'abord, on introduit dans deux tubes à essais 5 cm^3 de solution d'acide dioxytartrique sans cuivre, 2 cm^3 de réactif et on chauffe 10 min. A ce moment, la coloration jaune a pratiquement atteint son maximum ; on introduit alors dans un des tubes un très petit cristal de sulfate de cuivre et on prolonge le chauffage pendant 10 min : le tube qui a reçu le cuivre se décolore à peu près totalement, alors que le deuxième garde évidemment sa couleur jaune : c'est donc bien le colorant, et non l'acide dioxytartrique, qui est détruit.

Dans une autre expérience, on prépare une solution à environ 100 mg par litre d'acide dioxytartrique ; on en met 5 cm^3 dans une série de tubes à essais, puis 2 cm^3 de réactif et on ajoute, juste avant la mise au bain-marie, des quantités croissantes de cuivre ; on mesure les absorptions après 15 min de chauffage (tableau XIV).

Tableau XIV

Cu++ ajouté, en γ.	0	4	8	12	16	20	24	40	60	80	100	120	140	160	180
Absorptions . .	528	493	483	448	408	365	336	188	108	59	26	17	7	0	0

Il faut donc environ 150 γ de cuivre pour inhiber la réaction de 500 γ d'acide dioxytartrique. Or nous avons vu au début de ce chapitre que pour détruire pratiquement 50 mg d'acide dioxytartrique à froid en 15 min, il suffit de 5 mg de cuivre, soit 50 γ de cuivre pour 500 γ d'acide et cela en milieu beaucoup plus dilué (un litre au lieu de 5 cm^3). Il s'agit donc bien d'une action sur la réaction de la tartrazine.

Action du Fe^{+++} sur l'acide dioxytartrique. — Wieland et Franke signalent l'oxydation de l'acide dioxytartrique par les sels ferriques, conduisant pour un tiers à l'acide mésoxalique + CO_2, pour deux tiers à l'acide oxalique + $2CO_2$

Nous avons fait avec un sel ferrique les mêmes expériences qu'avec le cuivre, et nous en donnerons brièvement les résultats ; tous les essais ont été faits à partir de solutions à 50 mg d'acide dioxytar-

trique par litre, à pH = 3,5, pouvant recevoir une certaine quantité de Fe^{+++} sous forme d'alun $(SO_4)_3Fe_2$, $SO_4(NH_4)_2$, $24H_2O$.

Les réactions de la tartrazine sont faites à pH = 3,0 sur 5 cm³ de solution.

Influence du fer sur la conservation des solutions. — Nous avons suivi l'évolution, dans le temps, de quatre solutions : l'une sans fer, les trois autres ayant reçu respectivement 5, 12,5 et 25 mg Fe^{+++} par litre (tableau XV).

Nous trouvons les mêmes résultats que dans le cas du cuivre (cf. fig. 14) : le Fe^{+++} catalyse considérablement la destruction de l'acide dioxytartrique, mais il faut des quantités beaucoup plus

Tableau XV

Durée de conservation des solutions	Solution sans Fe+++	Solution à 5 mgFe+++ par litre	Solution à 12,5 mg Fe+++/litre	Solution à 25 mG Fe+++/litre
5	-	197	112	63
7	-	-	-	54
8	229	-	81	-
10	-	167	-	-
11	-	-	-	46
12	-	-	76	-
16	-	-	-	35
20	-	130	54	-
21	-	-	-	27
26	208	-	-	20
30	-	103	32	-
40	-	-	20	-
43	183	-	-	-
45	-	71	-	-
50	-	-	13	3
60	164	50	-	-
90	-	24	0	-
95	132	-	-	-
120	110	8	-	-
Temps de demi-réaction en minutes	107	23	5	2

considérables de fer que de cuivre : alors que 0,5 mg de cuivre font passer le temps de demi-réaction de 104 à 33, il faut 5 mg de Fe^{+++} pour avoir un phénomène du même ordre (temps de demi-réaction passé de 107 à 23).

Influence sur la réaction de la tartrazine. — Là encore, nous ne donnerons que les résultats de nos mesures, le mode opératoire étant identique à celui que nous avons utilisé pour le cuivre.

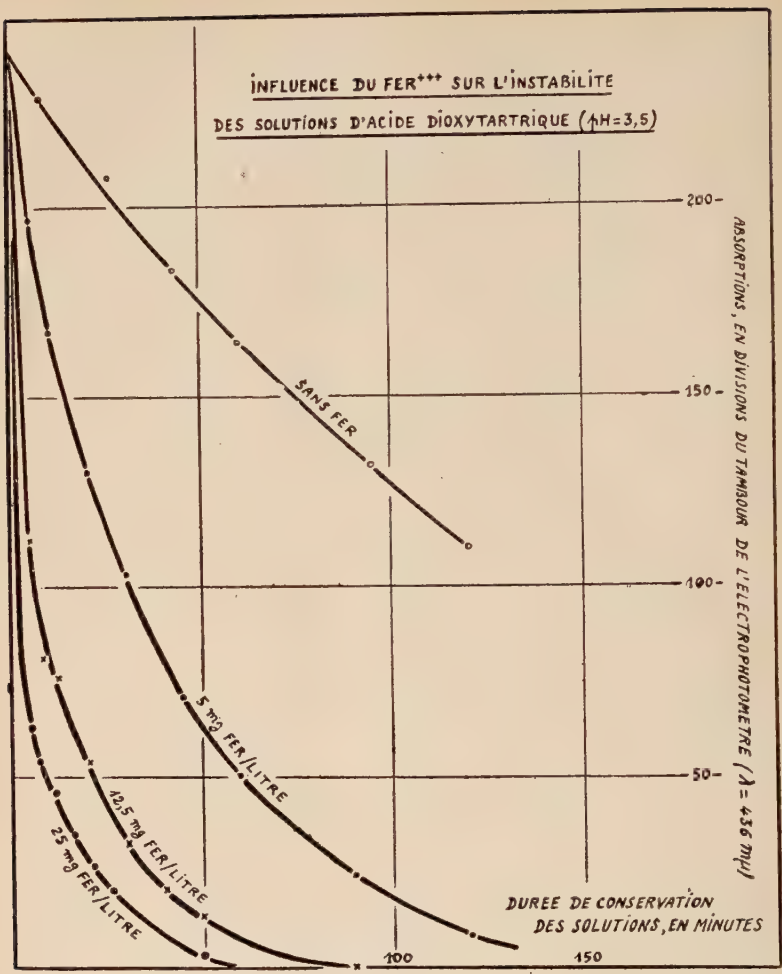


Fig. 14.

Les conclusions sont les mêmes que pour le cuivre : maximum de réaction pour 5 min de chauffage, puis destruction lente du colorant formé (cf. fig. 15).

Action du Fe^{++} sur l'acide dioxytartrique. — Nous avons enfin étudié le comportement d'une solution d'acide dioxytartrique en présence de sels ferreux. En effet l'action catalytique du Fe^{++} sur l'oxydation de l'acide dioxytartrique est connue depuis les travaux de Wieland et

Franke qui disent qne les sels ferreux ont la même action oxydante que les sels ferriques.

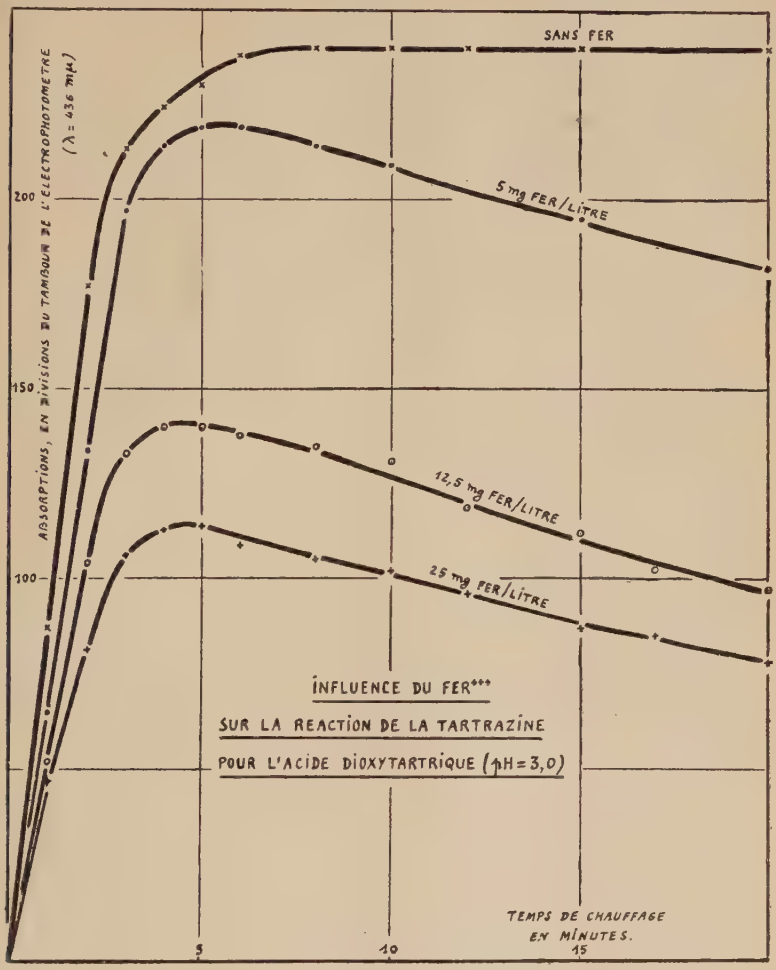


Fig. 15.

Pour cette étude nous avons préparé une solution d'acide dioxytartrique à environ 50 mg par litre que nous avons divisée en quatre parties, recevant respectivement 0,0 ; 2,24 ; 11,2 et 22,4 mg de Fe^{++} sous forme de sel de Mohr. Les solutions sont à pH = 3,0 et c'est à ce même pH que seront faites les réactions de la tartrazine, sur 5 cm³ de solution + 2 cm³ de réactif, 10 min de chauffage ; tubes complétés à 20 cm³ après réaction (tableau XVI).

Nous nous apercevons que la présence de Fe^{++} active considérablement la destruction de l'acide dioxytartrique, ainsi que le montrent les lectures d'absorptions, en fonction du temps de conservation des solutions.

Tableau XVI

Temps de conservation des solutions en minutes	Solution sans Fe++	Solution à 2,24 mg Fe++/litre	Solution à 11,2mg Fe++/lit.	Solution à 22,4 mg Fe++/litre
6	232	222	204	179
15	219	167	152	132
30	198	130	102	75
60	164	68	40	21
90	136	33	14	9
120	110	9	3	2
Temps de demi-réaction en minutes	107	34	24	17

Nous trouvons donc un phénomène analogue à celui qui est provoqué par le Fe^{+++} ; s'agit-il de deux phénomènes distincts ? Le Fe^{++} n'agit-il pas en passant tout d'abord à l'état de Fe^{+++} ? Mais un dosage du Fe^{+++}, après 90 min, donne 1,8; 2,25 et 2,25 mg Fe^{+++} par litre pour les trois solutions auxquelles a été ajouté du sel de Mohr. Pour la première, les 3/4 du fer sont à l'état ferrique ; cette proportion n'est que de 10 p. 100 pour la troisième solution, mais dans ce cas, les 2,25 mg de Fe^{+++}, nous l'avons vu à l'expérience précédente, suffisent à oxyder l'acide dioxytartrique mis en réaction.

Sans que nous puissions l'affirmer avec certitude, il semble donc bien que l'action du Fe^{++} se confonde en réalité avec celle du Fe^{+++}.

TROISIÈME PARTIE

ÉVOLUTION DES SOLUTIONS DE TARTRATE FERREUX

Après avoir étudié les acides dihydroxymaléique et dioxytartrique et leurs dérivés, nous avons examiné dans quelles conditions ces corps apparaissent et évoluent au sein d'une solution de tartrate ferreux.

Solution utilisée. — Dans 1 litre d'eau distillée, nous avons dissous 7,5 g d'acide tartrique : cette solution a été ensuite neutralisée au bicarbonate de façon à obtenir un *p*H de 3,8-3,1 ; nous y avons enfin dissous 392 mg de sel de Mohr, de sorte que nous avons obtenu une solution de tartrate ferreux, tamponnée à *p*H = 3, N/10 en ion tartrique et N/1 000 en ion ferreux (56 mg de Fe^{++} par litre).

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES DE DOSAGE UTILISÉES

Dans cette solution nous avons effectué les dosages suivants qui devaient nous permettre de calculer les concentrations des corps apparus.

Dosage du Fe^{++}. — Dans un tube à essais on mélange 5 cm^3 de solution tampon acétique N à *p*H = 4,7, 1 cm^3 de solution d'α-α'-dipyridyle à 1 p. 100 dans l'alcool à 30 p. 100 et 5 cm^3 de la solution à doser ; il se développe une coloration rose ; on complète à 50 cm^3 et on mesure l'absorption à l'électrophotomètre pour λ = 546 mμ dans une cuve de 1 cm d'épaisseur. Nous avons établi dans les mêmes conditions une courbe d'étalonnage à partir d'une solution de sel de Mohr N/1 000, qui nous a permis d'établir qu'une absorption de 10 divisions du tambour de l'électrophotomètre correspond à une concentration de 4,10 mg de Fe^{++} par litre.

Dosage de Fe^{+++}. — On mélange 2 cm^3 d'acide chlorhydrique au 1/2, 1 cm^3 de sulfocyanure de potassium à 50 p. 100 et 5 cm^3 de la solution à doser. On complète à 50 cm^3 et on mesure à l'électrophotomètre pour λ = 436 mμ, l'absorption de la coloration rouge, dans la cuve de 1 cm ; comme pour Fe^{++}, nous avons établi une courbe de référence, selon laquelle 10 divisions de l'électrophotomètre correspondent à une concentration de 3,75 mg de Fe^{+++} par litre. Bien entendu, aussi bien pour Fe^{++} que pour Fe^{+++}, nous avons pour chaque mesure déduit l'absorption donnée par un essai-témoin (réactifs seuls).

Réaction de la tartrazine. — A 5 cm^3 de solution, on ajoute 5 cm^3 de solution tampon à *p*H = 4,7 et 2 cm^3 de réactif (*p*-sulfophénylhydrazine à 5 g par litre). On porte au bain-marie bouillant pendant 15 min ; on refroidit, on complète à 20 cm^3 et on mesure à l'électrophotomètre l'absorption du colorant jaune formé, pour

$\lambda = 436$ mμ, dans la cuve de 1 cm d'épaisseur; de cette mesure est déduite l'absorption d'un essai-témoin.

La courbe-étalon que nous avons établie indique que 10 divisions de l'électrophotomètre correspondent à 10,5 γ d'acide dioxytartrique dans la prise d'essai de 5 cm³, soit 2,10 mg/litre. Ceci correspond à A = (0,00288 × lecture) milliéquivalents de carbonyles par litre.

Dosage à l'iode en milieu alcalin. — 10 cm³ de solution sont neutralisés par du bicarbonate de sodium; on ajoute ensuite 2 cm³ d'une solution 2N de carbonate de sodium et 20 cm³ d'iode N/100. On attend 1 heure puis on revient en milieu acide par 5 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/4 et on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite N/100, soit D cm³. Parallèlement un essai à blanc donne T cm³. La quantité d'iode consommé est K = T — D, ce qui correspond K m.éq d'iode par litre.

Dosage des carbonyles totaux. — 25 cm³ de solution sont ajustés à *p*H = 4,0; on ajoute 10 cm³ de chlorhydrate d'hydroxylamine N/10 à *p*H = 4,0 également. On attend 20 min, puis on revient à *p*H = 4,0 par NaOH N/50 : soit y cm³.

On a : carbonyles totaux : C = 0,8 y m.éq par litre.

Dosage du pouvoir réducteur ou dichlorophénolindophénol. — A 10 cm³ de solution, on ajoute 20 cm³ de dichlorophénolindophénol N/1 000 tamponné à *p*H = 7,0; on attend 1 heure puis on titre l'excès de colorant par une solution N/1 000 d'acide ascorbique : soit D cm³. Un témoin parallèle donne T cm³ d'acide ascorbique.

On a : H réducteurs : R = 0,1 (T — D) m.éq par litre.

Dosage à l'iode en milieu alcalin après défécation plombique. — 50 cm³ de solution sont neutralisés par une pincée de carbonate de calcium, puis déféqués par 10 cm³ de sous-acétate de plomb. On filtre et lave le précipité ; le filtrat est traité par 5 cm³ d'acide sulfurique 5N pour éliminer l'excès de plomb ; on filtre, lave ; le filtrat est neutralisé par le bicarbonate et complété à 200 cm³. Sur 100 cm³ de filtrat (= 25 cm³ de solution initiale) on dose par l'iode en milieu alcalin comme précédemment (dosage 4). On a : iode consommé : $M = \frac{2}{5}(T - D)$ m.éq par litre.

Dosage des composés bisulfitiques après défécation plombique. — Les 100 cm³ de filtrat qui restent de la défécation précédente (correspondant à 25 cm³ de solution initiale) sont ajustés à *p*H = 7 par 10 cm³ de tampon phosphaté N/10 puis on ajoute 5 cm³ de bisulfite

à 1 p. 100. Après 5 min on revient en milieu acide par ClH au 1/4, on détruit l'excès de bisulfite par l'iode, puis on passe à $p\mathrm{H} = 8{,}2$ à l'aide d'une solution boratée et on titre le bisulfite libéré par l'iode N/100, soit D cm³. On fait parallèlement un essai-témoin, soit T cm³. On a : iode consommé : $\mathrm{H} = 0{,}4\ (\mathrm{D} - \mathrm{T})$ m.éq par litre.

Calcul des concentrations. — *Acide dihydroxymaléique* (+ *acide réductonique*). — Ce sont les seuls composés, avec Fe^{++}, réduisant le dichlorophénolindophénol ; si on a F m.éq de Fe^{++} par litre, on a (R — F) m.éq d'acides dihydroxymaléique et réductonique par litre. Comme il y a 2 m.éq par millimolécule, on a :

$$\alpha = \frac{\mathrm{R} - \mathrm{F}}{2} \text{ m.mol par litre.}$$

On peut aussi doser directement par le dichlorophénolindophénol, en bloquant le Fe^{++} soit par l'α-α'-dipyridyle, soit par le cyanure de potassium en milieu neutre (L. Genevois et P. Cayrol).

Acide dioxytartrique. — Dosé par la réaction de la tartrazine ; celle-ci ayant donné A m.éq de fonctions carbonyles par litre, comme il y a deux fonctions carbonyles par molécule, on a $\frac{\mathrm{A}}{2}$ m.mol par litre. Il faut en retrancher l'acide dihydroxymaléique qui donne lui aussi la réaction de la tartrazine. Finalement :

$$\beta = \left(\frac{\mathrm{A}}{2} - \alpha\right) \text{ m.mol par litre.}$$

Acides-aldéhydes : acides glyoxylique et glyoxylcarbonique. — Ces deux corps sont les seuls qui soient à la fois précipitables par le sous-acétate de plomb et oxydables par l'iode sans l'être par le dichlorophénolindophénol. Ils seront donc donnés par le dosage à l'iode K duquel on retranchera le dosage après précipitation plombique M et le dosage au dichlorophénolindophénol (R — F). Il y correspond donc (K — M) — (R — F) m.éq/litre. Comme il y a 2 m.éq d'iode par millimolécule, on a finalement :

$$\gamma = \frac{(\mathrm{K} + \mathrm{F}) - (\mathrm{M} + \mathrm{R})}{2} \text{ m.mol par litre.}$$

Glyoxal. — Des deux corps non précipités par le plomb (aldéhyde glycolique et glyoxal), le glyoxal est le seul à donner une combinaison bisulfitique ; on a donc directement H m.éq d'iode/litre et comme il faut 4 équivalents d'iode par molécule de glyoxal :

$$(\mathrm{CHO} - \mathrm{CHO} + 4\mathrm{I} + 2\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{CO_2H} - \mathrm{CO_2H} + 4\mathrm{IH}),$$

on a finalement :

$$\delta = \frac{H}{4} \text{ m.mol par litre.}$$

Aldéhyde glycolique. — Evidemment donnée par la différence (M — H) m.éq d'iode par litre. Comme il faut deux équivalents d'iode par molécule d'aldéhyde glycolique :

$$(CH_2OH - CHO + 2I + H_2O \rightarrow CH_2OH - CO_2H + 2IH)$$

on a :

$$\varepsilon = \frac{M - H}{2} \text{ m.mol par litre.}$$

Acide mésoxalique + acide glyoxylcarbonique. — Donnés par les carbonyles totaux C, desquels on aura retranché l'acide dioxytartrique A et tous les carbonyles réagissant avec l'iode K ; parmi ces derniers se trouve une fonction aldéhyde appartenant à l'acide glyoxylcarbonique $CO_2H - CO - CHO$, de sorte que la différence C — (A + K) m.éq carbonyles par litre représente en même temps le nombre de millimolécules :

$$\zeta = C - (A + K) \text{ m.mol par litre.}$$

CHAPITRE II

ÉTUDE DES SOLUTIONS

Une solution de tartrate ferreux a été préparée, comme nous l'avons indiqué, et abandonnée à la lumière et à la température (25°) du laboratoire, sans aucune précaution contre l'oxygène de l'air ; bien au contraire, après les dosages, la solution était agitée de façon à saturer d'oxygène.

Evolution de la solution. — Nous avons suivi pendant 31 jours, et les résultats ont été groupés dans le tableau XVII, dont nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

L'acide dihydroxymaléique apparaît en quantités toujours faibles ; la concentration maximum observée, 0,09 m.mol/litre (sensiblement 10^{-4}M) correspond il est vrai à 1,8 cm³ de dichlorophénolindophénol N/1 000 pour 10 cm³ de solution, ce qui n'est pas négligeable ; de toutes façons cet acide ne s'accumule pas, ce qui montre que les réactions de décarboxylation et d'oxydation de l'acide dihydroxymaléique ont des vitesses du même ordre que sa formation.

Acide dioxytartrique : Une grande partie de l'acide dihydroxymaléique s'oxyde immédiatement en acide dioxytartrique ; comme les vitesses de décarboxylation et d'oxydation de cet acide sont moins rapides, ainsi que nous l'avons vu, que celles de son précurseur, il finit par s'accumuler pour atteindre, en 31 jours, une concentration voisine de M/1 000.

Acide glyoxylique + acide glyoxylcarbonique : Cette accumulation n'empêche pas qu'une grande partie de l'acide dioxytartrique se décarboxyle et s'oxyde en acides glyoxylcarbonique et glyoxylique, que l'on trouve, en fin d'expérience, à la concentration M/1 000 environ.

Glyoxal : Une petite partie de l'acide dioxytartrique se décarboxyle mais échappe à l'oxydation, ce qui conduit à la formation de petites quantités de glyoxal (10^{-4} M au bout de 31 jours).

Acide mésoxalique : Mais la plus grosse partie de l'acide dioxytartrique est décarboxylée et oxydée en acide mésoxalique, qui atteint, en 9 jours, la concentration de 4,3 M/1 000, soit près de M/200. Cet acide est ensuite détruit et conduit à l'acide glyoxylique et surtout à l'acide oxalique.

Aldéhyde glycolique : Si la majorité de l'acide dihydroxymaléique est oxydée en acide dioxytartrique, une partie non négligeable est décarboxylée en aldéhyde glycolique (concentration finale M/1 000 environ) ; sans doute une grande partie de cet aldéhyde est-elle oxydée en acide glycolique.

Acide oxalique : Nous n'avons pu doser l'acide oxalique (par suite de la précipitation du tartrate de calcium) mais une précipitation qualitative par le chlorure de calcium indique une forte proportion de cet acide, révélée par une précipitation immédiate (l'acide tartrique précipite à la longue) : c'est d'ailleurs le produit logique de l'évolution.

* * *

Influence de l'éclairement et de l'aération. — La solution précédente a été scindée le 21e jour, en 3 fractions ; la première continuant d'évoluer comme précédemment ; les deux autres ont été placées à l'abri de l'air, l'une à la lumière du laboratoire et directement insolée 2 heures par jour, l'autre à l'obscurité. Ces deux fractions, observées pendant 10 jours, révèlent que le fait de placer les solutions à l'abri de l'air modifie l'allure des phénomènes, mais l'influence de l'éclairement est encore plus considérable (tableau XVIII). Nous donnons les conclusions de cette expérience par rapport à la fraction de la solution qui est restée en contact avec l'air.

TABLEAU

Durée d'évolution en jours	Fer^{++} m.eq. par litre (F)	Tartrazine m.eq. C=O par litre (A)	Dosage par l'iode en milieu alcalin m.eq./litre (K)	Carbonyles totaux m.eq. par litre (C)	H réducteurs m.eq.par litre (R)	Dosage par l'iode en milieu alcalin, après pp. par Pb m.eq./litre (M)	Combiné bisulfite après pp. par Pb m.eq. par litre (H)
1	0,96	0,55	-	-	0,96	-	-
2	1,00	0,62	0,82	-	1,00	0,8	-
3	0,95	0,68	1,75	3,6	1,13	1,6	-
4	0,84	0,84	2,1	4,25	0,97	1,92	-
7	0,76	1,18	3,0	5,92	0,77	1,72	-
8	0,74	1,22	3,3	6,8	0,79	1,96	-
9	0,72	1,37	3,3	8,96	0,775	1,89	0,56
21	0,57	1,43	3,7	5,6	0,58	2,32	0,44
23	0,50	1,53	3,65	7,0	0,535	2,2	0,40
31	0,51	1,90	4,2	7,2	0,53	2,4	0,36

TABLEAU

23 OBSCURITÉ	0,70	1,39	3,4	5,84	0,73	1,7	0,4
31 OBSCURITÉ	0,58	1,75	4,5	6,8	0,55	4,48	1,28
23 LUMIÈRE	1,00	1,41	4,5	6,4	1,17	2,6	0,48
31 LUMIÈRE	1,00	2,82	5,6	8,8	0,98	4,52	1,76

TABLEAU

3	0,74	0,80	0,9	2,8	0,85	0,78	0,12
5	0,73	1,00	1,2	3,5	0,81	1,08	0,24
9	0,66	1,24	3,1	5,84	0,86	2,48	0,72
15	0,57	1,64	7,1	10,32	0,93	5,96	2,76

XVII

Durée d'évolution en jours	Dosages des divers composes exprimes en millimolécules par litre.					
	ac.dihydroxy-maléique + ac réductonique	ac.dioxy-tartrique	ac.Glyoxylique + ac.glyoxyl-carbonique	aldéhyde glycolique	Glyoxal	ac.méso-xalique + ac. glyoxyl-carbonique
	α	β	γ	ε	δ	ζ
1	0,00	0,28	0,00	-	-	-
2	0,00	0,31	0,01	-	-	-
3	0,09	0,34	0,00	-	-	1,17
4	0,06	0,42	0,03	-	-	1,30
7	0,00	0,59	0,64	-	-	1,74
8	0,02	0,61	0,63	-	-	2,28
9	0,02	0,69	0,66	0,66	0,14	4,29
21	0,00	0,71	0,69	0,94	0,11	0,47
23	0,01	0,77	0,79	0,88	0,10	1,82
31	0,01	0,95	0,88	1,02	0,09	1,10

XVIII

23 OBSCURITÉ	0,01	0,70	0,84	0,64	0,10	1,05
31 OBSCURITÉ	0,00	0,88	0,01	1,60	0,32	0,55
23 LUMIÈRE	0,08	0,70	0,87	1,06	0,12	0,49
31 LUMIÈRE	0,00	1,41	0,54	1,40	0,44	0,38

XIX

3	0,055	0,34	0,0	0,33	0,03	1,1
5	0,04	0,46	0,03	0,42	0,06	1,3
9	0,10	0,52	0,20	0,88	0,18	1,5
15	0,18	0,64	0,40	1,60	0,69	1,6

	Obscurité	Lumière
Fer++	croît légèrement	tout le fer passe à l'état ferreux
Ac. dihydroxymaléique.	reste faible	croît très vite puis disparaît
Ac. dioxytartrique . .	diminue légèrement	croît très fortement
Ac. glyoxylique . . .	tend à disparaître	diminue
Aldéhyde glycolique .	croît très fortement	croît très fortement
Glyoxal	proportion triplée	proportion quadruplée
Acide mésoxalique . .	diminue fortement	diminue fortement

L'absence d'oxygène favorise donc la formation des corps réduits, comme il est logique (aldéhyde glycolique et glyoxal) ; la lumière favorise la formation d'acide dioxytartrique alors qu'à l'obscurité cet acide tend à disparaître.

Influence de la température. — Les expériences précédentes, faites à 25°, montrent que l'acide dihydroxymaléique se détruit aussi vite qu'il se forme. Nous avons préparé une autre solution que nous avons placée à 9°-10° et que nous avons suivie pendant 15 jours. La solution était placée à l'abri de l'air sauf les jours de dosage, où la solution était agitée pour être saturée d'oxygène.

Des dosages effectués (tableau XIX), on peut déduire qu'en ce qui concerne l'acide dioxytartrique et l'acide glyoxylique, la température ne semble pas avoir d'influence. Par contre, il se forme moins d'acide mésoxalique, et davantage de glyoxal, ce qui est normal puisqu'on est à l'abri de l'oxygène. Enfin on voit apparaître des quantités appréciables d'acide dihydroxymaléique puisqu'au bout de 15 jours on a une concentration d'environ 0,2 M/1 000 au lieu de 0,02 M/1 000 à 25°. Comme on est à l'abri de l'air, il se forme de plus grandes quantités d'aldéhyde glycolique.

Nous avons analysé une solution, toujours identique aux précédentes, mais conservée depuis 13 mois sur une étagère du laboratoire ; nous y avons trouvé :

Acide dihydroxymaléique .	0,0 m.mol/litre
Acide dioxytartrique . . .	0,5 m.mol/litre
Acide glyoxylique. . . .	5,86 m.mol/litre
Aldéhyde glycolique . . .	1,14 m.mol/litre
Glyoxal	0,69 m.mol/litre
Acide mésoxalique. . . .	0,64 m.mol/litre
Acide oxalique.	de l'ordre de 10 m.mol/litre

Nous trouvons donc un peu d'acide dioxytartrique, un peu d'acide mésoxalique et des doses plus ou moins fortes des corps en C_2, principalement d'acide oxalique.

Influence du *p*H. — Les essais que nous avons faits, pour des *p*H compris entre 2,8 et 3,5, qui sont les *p*H extrêmes des vins, n'ont marqué aucune influence du *p*H. Les variations que l'on observe sont irrégulières, et ne peuvent être imputées qu'aux expériences elles-mêmes, car il est bien évident que deux expériences identiques donneront des chiffres semblables mais jamais égaux.

Répétons que seul le fer^{++} a une action catalytique : une solution de tartrate ferrique reste intacte même après plusieurs semaines.

En conclusion. — L'évolution d'une solution de tartrate ferreux conduit à la formation de corps en C_2 : acide oxalique, acide glyoxylique, aldéhyde glycolique, glyoxal (et aussi acide glycolique que nous n'avons pu doser) par l'intermédiaire de corps en C_3 (acides tartronique et glyoxylcarbonique principalement) et de corps en C_4 (acides dihydroxymaléique et dioxytartrique).

L'oxygène est évidemment indispensable, mais lorsqu'il est introduit en quantités limitées, il favorise la formation de corps réduits, tels que l'acide dihydroxymaléique, l'aldéhyde glycolique et le glyoxal, cette formation étant catalysée par la lumière.

Une température basse (10°) permet de mettre plus aisément en évidence l'acide dihydroxymaléique, car aux températures plus élevées la destruction de ce corps est aussi rapide que sa formation.

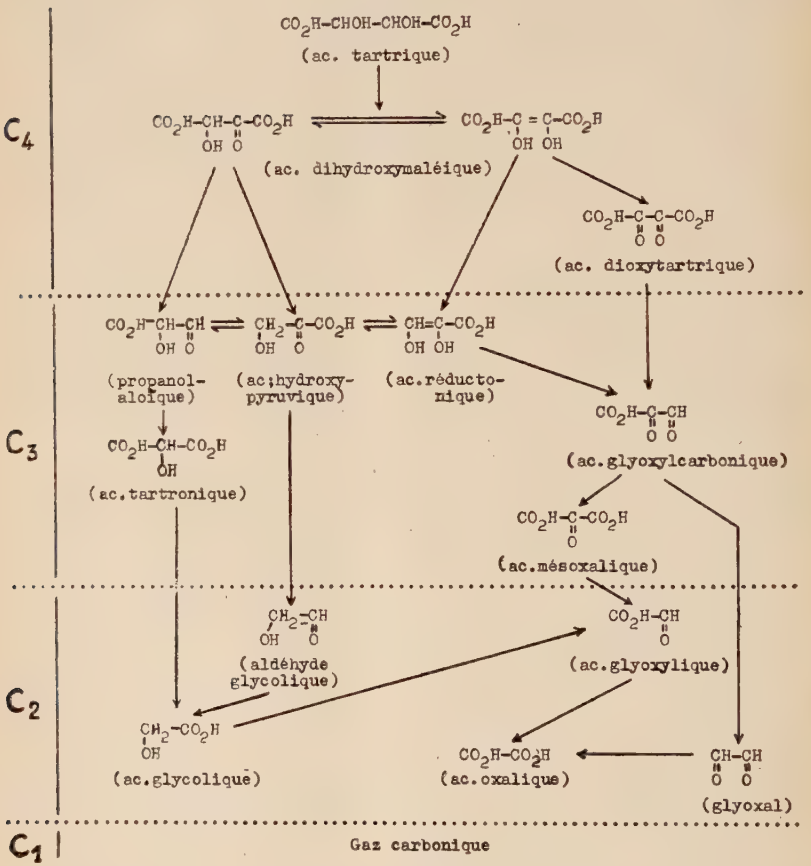
Il suffit donc d'une trace de sel ferreux pour détruire un corps aussi stable que l'acide tartrique, et ce jusqu'au terme ultime de la dégradation qui est le gaz carbonique. Cette destruction se fait par une suite de réactions de décarboxylation que nous résumons dans le tableau XX. De ce tableau, une petite partie n'a pu être vérifiée ; c'est le passage du propanolaloïque à l'acide glycolique par l'intermédiaire de l'acide tartronique ; malgré cette lacune, due au manque de réactions spécifiques, nous avons incorporé ces corps dans notre tableau, tant leur présence est vraisemblable, voire évidente, et d'ailleurs citée par certains auteurs (Lachman).

Au demeurant, l'acide glycolique et plus encore l'acide tartronique ne jouent que le rôle d'intermédiaires, du moins tant que la solution contient des sels ferreux. En effet, en présence de Fe^{++}, l'acide glycolique est oxydé en acide glyoxylique et l'acide tartronique en acide mésoxalique ; nous avons vérifié ces réactions indiquées par Fenton en 1900 pour l'acide glycolique.

Ceci est encore plus vrai dans les milieux biologiques où intervient l'action d'enzymes ; en 1949, Clagett, Tolbert et Burris ont en effet découvert dans plusieurs plantes une oxydase capable de détruire l'acide glycolique en acide formique et CO_2, par l'intermédiaire de l'acide glyoxylique ; Zelitch et Ochoa ont tout récemment repris cette question et ont extrait cet enzyme des feuilles d'épinard, alors que Kun l'avait trouvé dans le foie des mammifères en 1952.

Tableau XX

TABLEAU DES PRODUITS D'OXYDATION ET DE DECARBOXYLATION ISSUS DE L'ACIDE TARTRIQUE EN PRESENCE DE SELS FERREUX



Des travaux ultérieurs de Zelitch et Ochoa ont permis d'isoler également des feuilles d'épinard une réductase capable de redonner l'acide glycolique à partir de l'acide glyoxylique.

Nous nous trouvons donc en présence d'un nouveau système transporteur d'hydrogène, et ceci montre tout l'intérêt que présente l'étude

des dérivés de l'acide tartrique, des points de vue biologique et physiologique.

A ce double point de vue, tous les corps issus de l'acide tartrique n'ont pas le même intérêt, étant donnée leur instabilité plus ou moins grande. Dans le tableau ci-dessous, nous avons exprimé cette instabilité par la « vie moyenne » de chaque corps, c'est-à-dire le temps, en minutes, nécessaire à la décarboxylation ou l'oxydation de la moitié de la quantité mise en solution.

Les deux corps en C_4, acides dihydroxymaléique et dioxytartrique ont une vie moyenne très courte, de quelques heures au plus, de quelques minutes en présence de traces de cuivre ou de fer. Les corps en C_3 ne sont guère plus stables.

Seuls les dérivés en C_2 sont stables en solution et de ce fait pourront présenter un intérêt biologique; c'est le cas, en particulier, de

TABLEAU XX *bis*

Vies moyennes en minutes à 20°.

	A l'abri de l'oxygène			En présence d'oxygène				
	m.eq.de cuivre/l			m.eq.de Cu ou Fe^{+++}/l				
	0	8	32	0	80Cu	40Cu	90Fe	220Fe
Ac.dihydroxymaléique	780	360	240	-	-	-	-	-
Ac.dioxytartrique	1260	-	-	140	35	7	22	5
Ac.réductonique	4320	1440	1200	-	-	-	-	-
Ac.glyoxylcarbonique	7200	-	-	-	-	-	-	-
Aldéhyde glycolique	S	S	S	S	-	-	-	-
Glyoxal	S	S	S	S	-	-	-	-
Ac.glyoxylique	S	S	S	S	-	-	-	-
Ac.oxalique	S	S	S	S	-	-	-	-

(S = bonne stabilité)

l'acide glyoxylique, de plus en plus considéré comme un constituant essentiel, permettant chez l'animal la synthèse biologique du glycocolle, et partant, de la créatine.

QUATRIÈME PARTIE

LES PRODUITS D'OXYDATION DE L'ACIDE TARTRIQUE DANS LE CAS DES VINS

Nous avons cherché à identifier les produits d'oxydation de l'acide tartrique dans un milieu naturel, en l'occurrence le vin qui, sous nos climats, est un des rares milieux biologiques où se rencontre l'acide tartrique ; en fait, l'acide tartrique a été signalé dans 118 plantes mais Franzen et Helwert ont analysé 82 de ces plantes et n'ont trouvé l'acide tartrique que dans 6 d'entre elles. Signalons toutefois que Schmalfuss (1923) a décelé l'acide dihydroxymaléique dans une Papavéracée, *Glaucium luteum*, où il en a trouvé 1,07 p. 100 des acides totaux, soit 40 mg par kilogramme de plante.

Dans un milieu aussi complexe qu'un vin, les techniques que nous avons utilisées jusqu'ici sur des solutions ne renfermant que des dérivés tartriques ne pouvaient être appliquées. Nous avons fait appel au dosage des fonctions carbonyles par précipitation fractionnée de 2.4-dinitrophénylhydrazones ; après séparation et purification, le précipité est redissous dans une solution alcoolique de soude et titré par le trichlorure de titane en milieu acide.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES UTILISÉES

Précipitation fractionnée des 2.4-dinitrophénylhydrazones. — Pour obtenir un précipité de 2.4-dinitrophénylhydrazone, nous avons utilisé la technique suivante, préconisée par Genevois : un volume V de vin est acidifié par l'acide chlorhydrique pur de façon que le milieu soit finalement 2N en ClH, puis on ajoute un volume V de 2.4-dinitrophénylhydrazine en solution aqueuse saturée ; on tiédit pour activer la précipitation et on abandonne plusieurs jours (ici 5 jours) à la température du laboratoire, on porte finalement 24 heures à la glacière pour terminer la précipitation.

Nous avons de la sorte préparé les fractions suivantes :

Vin total : sur 50 cm³ (précipité I).

Après défécation plombique : 100 cm³ de vin sont neutralisés par une pincée de carbonate de calcium puis déféqués par 25 cm³ de sous-

acétate de plomb ; on filtre et lave le précipité. Le filtrat est alors précipité par la dinitrophénylhydrazine (précipité II).

Après défécation barytique : 200 cm³ de vin sont neutralisés par le carbonate de calcium, puis additionnés de 25 cm³ de solution saturée de chlorure de baryum et de 100 cm³ d'alcool. On abandonne une nuit à la glacière, puis on filtre, lave, et on complète le filtrat à 250 cm³.

Ce filtrat est alors divisé en deux parties :

α) Sur 125 cm³ de ce filtrat, on précipite les dinitrophénylhydrazones (précipité III).

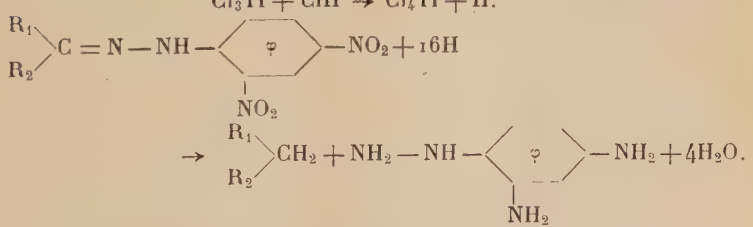
β) Les 125 autres centimètres cubes sont distillés sous vide, à $p\mathrm{H}=4$, pour chasser les aldéhydes volatiles. On recueille 20 cm³ environ de distillat, que l'on précipite par la dinitrophénylhydrazine (précipité V). Quant au résidu de distillation, il est également précipité par le même réactif (précipité IV).

Dosage des dinitrophénylhydrazones : Après 7 jours, tous les précipités sont séparés par centrifugation et lavés par l'acide chlorhydrique 2N ; quand les eaux de lavage sont incolores, on redissout le précipité dans une solution N/10 de soude alcoolique, et on complète à 100 cm³.

On prélève 10 cm³ de la solution obtenue, correspondant à 5 cm³ de vin initial dans le cas du précipité I (vin total) et 10 cm³ de vin initial dans le cas des autres précipités ; on acidifie fortement par l'acide chlorhydrique, et on ajoute 20 cm³ de trichlorure de titane en solution environ N/50 ; on porte à ébullition que l'on maintient jusqu'à décoloration, c'est-à-dire disparition de la coloration jaune, faisant place à la couleur améthyste de Cl_3Ti. On ajoute 1 cm³ de sulfocyanure de potassium à 50 p. 100 et on titre l'excès de sel titaneux par une solution N/100 de sulfate ferrique ; les solutions de Cl_3Ti et de $(SO_4)_3Fe_2$ sont gardées dans des burettes automatiques sous gaz carbonique et tout le dosage est également effectué sous barbotage de CO_2 (Montage décrit par Genevois (1947)).

Les équations qui président à ce dosage sont :

(1) $$Cl_3Ti + ClH \rightarrow Cl_4Ti + H.$$

(2) 

(3) $$2Cl_3Ti + (SO_4)_3Fe_2 + 2ClH \rightarrow 2Cl_4Ti + 2SO_4Fe + SO_4H_2.$$

D'après ces équations, on voit qu'il faut 16 équivalents d'hydrogène réducteur pour une fonction carbonyle.

CHAPITRE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons étudié deux vins de Bordeaux, un rouge et un blanc; les résultats obtenus sont groupés dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

		cm^3 de Cl_3Ti N/50 consommés pour 10 cm^3 de vin	milliéquivalents H consommés par litre de vin.	microéquivalents de carbonyle par litre de vin.
VIN ROUGE	I. Vin total	8,0	16,0	1000
	II. Vin défèqué par Pb	4,5	9,0	562
	III. Vin défèqué par Ba	6,6	13,2	825
	IV. Vin défèqué par Ba et purifié par distillation	2,75	5,5	344
	V. Distillat	3,75	7,5	469
VIN BLANC	I. Vin total	15,5	31,0	1937
	II. Vin défèqué par Pb	9,5	19,0	1188
	III. Vin défèqué par Ba	11,85	23,7	1482
	IV. Vin défèqué par Ba et purifié par distillation	3,65	7,3	456
	V. Distillat	8,0	16,0	1000

La fraction III contient en plus les acides aldéhydes non précipités par le baryum, c'est-à-dire principalement l'acide glyoxylique.

La fraction IV est identique à la précédente, sauf qu'elle est débarrassée des aldéhydes volatils, c'est-à-dire principalement l'acétaldéhyde.

Enfin, la fraction V ne contient que les aldéhydes volatils.

En résumé, nous avons (tableau XXII) :

Tableau XXII

Fraction	Diacides (ac. dioxytartrique	Monoacides (ac. glyoxylique)	Aldéhydes fixes (aldéhyde glycolique et glyoxal	aldéhydes volatiles (acétaldéhyde)
I	+	+	+	+
II			+	+
III		+	+	+
IV		+	+	
V				+

La fraction I contient évidemment la totalité des fonctions carbonyles.

La fraction II est débarrassée des carbonyles acides et il n'y reste que les aldéhydes simples.

De ce tableau nous tirons :

Diacides = I — III.
Monoacides = III — II.
Aldéhydes fixes = II — V.
Aldéhydes volatils = V.

La fraction IV ne sert que de contrôle; en effet nous devons trouver III = IV + V.

En fait, nous avons (tableau XXIII) :

Nous avons donc dosé (tableau XXIV) :

Tableau XXIII

	Vin rouge	Vin blanc
III	825	1 482
IV + V	813	1 456
Écart	1,4 p. 100	1,7 p. 100

Tableau XXIV

	Vin rouge	Vin blanc
Aldéhydes volatils	469 μ.eq./litre=4,7.10^{-4}N	1000 μ.eq./litre= 10^{-3}N
Aldéhydes fixes	93 μ.eq./litre=0,9.10^{-4}N	188 μ.eq./litre= 1,9.10^{-4}N
Monoacides	263 μ.eq./litre=2,6.10^{-4}N	294 μ.eq./litre= 2,9.10^{-4}N
Diacides	175 μ.eq./litre=1,7.10^{-4}N	455 μ.eq./litre=4,5.10^{-4}N
Carbonyles totaux	1000 μ.eq./litre=10^{-3}N	1937 μ.eq./litre=1,9.10^{-3}N

La proportion de diacides (175 et 455 μ.éq/litre) semble indiquer une assez forte quantité d'acide dioxytartrique ; de fait, si on fait la réaction de la tartrazine, on trouve une absorption, pour 10 cm^3 de vin, de 270 dans le cas du vin rouge, 292 dans le cas du vin blanc.

Mais si nous regardons les choses d'un peu plus près, nous nous apercevons qu'il ne s'agit pas d'acide dioxytartrique, car nous avons la même réaction de la tartrazine avant et après chauffage du vin au bain-marie; s'il s'agissait d'acide dioxytartrique, très thermolabile, nous ne trouverions plus de réaction après le chauffage. Par ailleurs le spectre d'absorption du colorant formé est bien différent de celui que donne le dérivé de l'acide dioxytartrique (cf. fig. 11).

Nous sommes obligé d'anticiper ici sur le chapitre suivant, dans lequel nous montrerons qu'il s'agit en fait d'un « corps R » d'origine glucidique, de constitution non encore établie ; nous verrons que ce corps est précipité par le sous-acétate de plomb mais non par le baryum, de sorte qu'il est dosé ici en temps que monoacide. Nous avons aussi établi qu'une absorption de 271,5 pour 10 cm^3 de vin traité dans la réaction de la tartrazine correspond à 100 μ.éq de carbonyles du « corps R » par litre de vin.

Dans le cas présent, celá correspond à 99 μ.eq/litre pour le vin rouge et 107 μ éq/litre pour le vin blanc. La proportion de monoacides se trouve diminuée d'autant, tandis que toute la fraction diacide doit être comptée comme acide mésoxalique. Nous avons donc finalement (tableau XXV) :

Tableau XXV

	Vin rouge	Vin blanc
aldéhydes volatils (CH_3CHO)	469 μ.eq/litre	1000 μ.eq./litre
aldéhydes fixes ($CH_2OH-CHO$ et $CHO-CHO$)	93 μ.eq/litre	188 μ.eq./litre
Monoacides ($CHO-CO_2H$)	164 μ.eq./litre	187 μ.eq./litre
"Corps R"	99 μ.eq./litre	137 μ.eq./litre
Diacides ($CO_2H-CO-CO_2H$)	175 μ.eq./litre	455 μ.eq./litre

Nous avons donc retrouvé dans les vins des dérivés de l'acide dioxytartrique (acide mésoxalique, acide glyoxylique et glyoxal) et des dérivés de l'acide dihydroxymaléique (aldéhyde glycolique) mais sans aucune trace dosable de ces deux acides eux-mêmes; la présence de leurs dérivés prouve qu'ils se forment cependant; la seule explication que nous trouvions à ce phénomène est que leur vitesse de destruction, par décarboxylation et par oxydation, est aussi grande que leur vitesse de formation.

Or, l'étude des solutions simples de ces deux acides nous a montré que la vitesse de destruction est inférieure à la vitesse de formation ; pourquoi les acides dihydroxymaléique et dioxytartrique ne s'accumulent-ils pas dans les vins comme dans les solutions de tartrate ferreux, tout au moins en quantité dosable ?

Nous pensons qu'il faut invoquer en premier lieu la présence de fer^{+++} et de cuivre, que l'on trouve dans tous les vins et qui ont une action catalysante très grande sur la destruction de ces acides ; peut-être faut-il invoquer l'action d'enzymes ; dès 1915 Neuberg et Schwenk ont signalé que la carboxylase de la levure attaque l'acide dihydroxymaléique et conduit ainsi à l'aldéhyde glycolique : il n'est pas interdit de penser que le vin puisse contenir de tels enzymes, bien que nous n'ayons pas pu les mettre en évidence ; l'acide dioxytartrique, ajouté à un vin ayant subi ou non un chauffage à l'ébullition à $pH = 3$, disparaît avec la même vitesse dans les deux cas ; s'il y avait eu une carboxylase, elle aurait été détruite par l'ébullition.

Quant au « corps R », sa présence dans les vins nous a paru d'une importance justifiant que nous lui consacrions quelques pages.

CINQUIÈME PARTIE

LE « CORPS R » DES VINS

L'absence d'acide dioxytartrique dans le vin était un phénomène inattendu et qui nous a incité à multiplier les expériences pour pouvoir le confirmer. Nous avons fait des essais sur de nombreux vins très différents par la provenance, l'âge, la durée de conservation en bouteille, le taux de sucres, le degré alcoolique : tous nous ont porté aux mêmes conclusions : l'absence d'acide dioxytartrique et la présence d'un corps inconnu, que nous appelons « corps R ». Notre technique de dosage ne peut être mise en cause puisque si nous ajoutons une certaine quantité d'acide dioxytartrique à un vin, nous la retrouvons par notre dosage immédiatement après son introduction. Quelques heures plus tard, il n'en reste plus trace (tableau XXVI).

Tableau XXVI

	Vin initial	Vin additionné de 500 mg d'acide dioxytartrique par litre.	
		après 10 minutes	après 5 heures
Absorption dûe au "corps R"	66	65	66
Absorption dûe à l'acide dioxytartrique + "corps R"	65	321	65
Ac. dioxytartrique en mg par litre de vin initial	0,0	487,5	0,0

Parmi les produits pouvant être identifiés au « corps R » nous devons, *apriori*, éliminer les aldéhydes simples, les cétones simples, les acides monocétoniques (type acide pyruvique) qui ne donnent pas la réaction de la tartrazine. Le diacétyle, aux concentrations auxquelles on le trouve dans les vins (1), et encore plus dans le vin

(1) Le taux de diacétyle ne dépasse pas 1 mg par litre pour les vins français, et reste toujours inférieur à 2 mg par litre dans les vins d'Algérie (E. Peynaud et M. Lafon).

dilué au 1/10, ne peut gêner. Nous avons également publié en 1953 qu'il ne s'agit pas d'acide ascorbique, absent de tous les vins que nous avons pu étudier.

Nous ne pouvons pas davantage incriminer des corps flavoniques ou anthocyaniques, ou les tannins, puisque le vin donne la réaction avant et après décoloration par le charbon actif, avant et après extraction par l'acétate d'éthyle.

Restent les glucides qui, comme nous l'avons publié en 1953, donnent une réaction parasite. Par ailleurs, nous rappelant les travaux de Geloso, selon lesquels le potentiel d'oxydo-réduction des vins serait dû à des dérivés de dégradation des glucides, nous nous sommes orienté vers cette hypothèse, la réaction parasite des oses ne permettant pas d'expliquer tout le phénomène, ni qualitativement ni quantitativement.

Modes de formation du « corps R » aux dépens du glucose. — Ces produits de dégradation du glucose peuvent être produits soit par fermentation soit par chauffage dans certaines conditions de *p*H.

Si on fait fermenter une solution de glucose à environ 100 g par litre massivement ensemencée par une culture pure de levure apiculée, avec ou sans « facteur Z », en présence des sels minéraux indispensables, la réaction de la tartrazine révèle l'apparition d'un corps donnant cette réaction ; on a laissé fermenter pendant 3 jours à l'étuve à 30°, puis on a fait la réaction de la tartrazine sur 5 cm³ de solution. Ainsi, trois jours de fermentation font apparaître dans les solutions une quantité de « corps R » équivalent à 8-13 mg d'acide ascorbique par litre (tableau XXVII).

Tableau XXVII

	absorptions mesurées pour 5 cc	L - T	"corps R" apparu, exprimé en mg d'ac. ascorbique par litre
Solution L_1 (sans facteur Z)	116	40	8,1
Solution L_2 (avec facteur Z)	141	65	13,2
Témoin non fermenté (avec ou sans facteur Z)	76		

Nous avons étudié ensuite dans quelles conditions de *p*H ce « corps R » apparaît lorsqu'on chauffe une solution de glucose.

Dans des tubes à essais, on met 10 cm³ de solution de glucose à 1 g par litre préalablement amenés à un *p*H variant entre 2,45 et 7,7. Cette solution est N/10 en acide borique, de façon à se trouver dans les mêmes conditions que le vin que nous étudierons ensuite. On

chauffe pendant 15 min au bain-marie bouillant, puis on refroidit, on ajoute 2 cm³ de réactif, on ajuste tous les tubes à pH = 2,2 et on reporte au bain-marie pendant 1 heure. Après quoi on complète à 20 cm³ et on mesure les absorptions (cf. fig. 16).

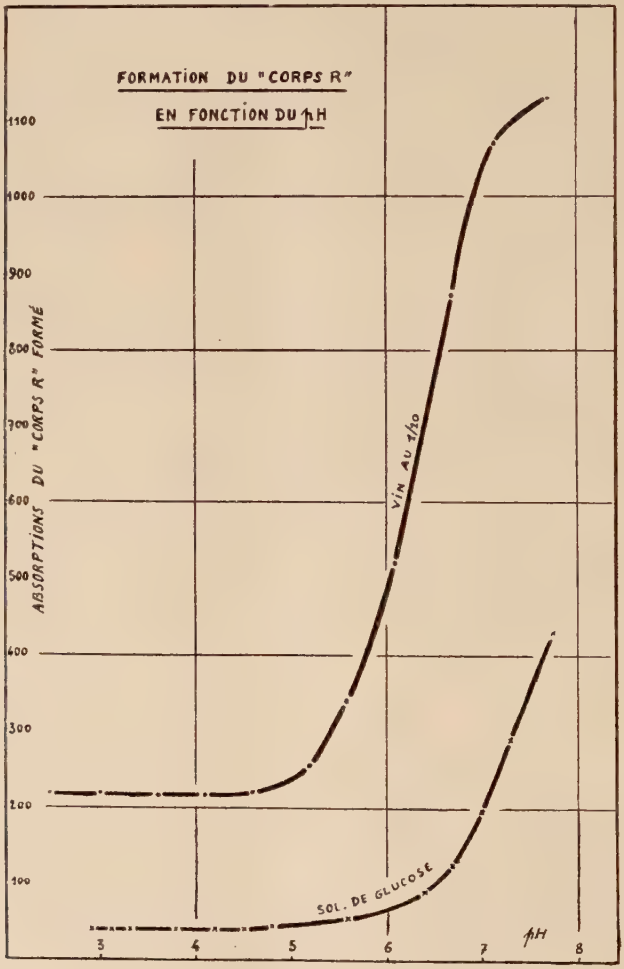


Fig. 16.

Si on fait subir un traitement identique à un vin dilué au 1/10 en milieu N/10 en acide borique, on observe que pour un chauffage à un pH supérieur à 4,6 environ, il apparaît une certaine quantité de « corps R », quantité qui est d'autant plus considérable que le pH s'élève (cf. fig. 16).

Il est donc incontestable que le chauffage d'un vin ou d'une solution de glucose avant réaction fait apparaître le « corps R » en quantité importante pour un *p*H supérieur à 4,6 et qu'en dessous de ce *p*H il n'apparaît ni ne disparaît de « corps R ».

Réaction du « corps R » en fonction du *p*H. — Nous préparons une solution de glucose à *p*H = 7,4, N/10 en acide borique, et nous la chauffons pendant 20 min au bain-marie pour faire apparaître une certaine quantité de « corps R ». Puis on réalise une gamme de tubes contenant 10 cm³ de cette solution + 2 cm³ de réactif, ajustés à des *p*H allant de 1,5 à 6,5. On porte tous les tubes au bain-marie pendant 60 min; on complète à 20 cm³ et on mesure les absorptions. On opère de même avec un vin dilué au 1/10, N/10 en acide borique, mais auquel on ne fait évidemment pas subir de chauffage préalable. Toutes les mesures d'absorption sont faites à *p*H = 2,2. On obtient dans les deux cas une courbe qui, après un palier jusque vers *p*H = 2,5, descend régulièrement jusque pour *p*H = 5. Après quoi il se superpose un deuxième phénomène, qui est l'apparition de « corps R » pour des *p*H supérieurs à 5, et la courbe remonte.

Précipitation du « corps R » par la dinitrophénylhydrazine. — Il n'est pas possible, sans connaître exactement la nature du « corps R », d'en proposer un dosage. Néanmoins, il est possible d'estimer la part pour laquelle il entre dans le dosage, par les dinitrophénylhydrazones, des composés carbonyles d'un vin.

Nous avons vu, à la fin du chapitre précédent, que le « corps R » est précipité par la dinitrophénylhydrazine et par ce moyen est dosé avec les monoacides type acide glyoxylique.

Nous avons traité un vin, à *p*H = 7 et en milieu alcoolique à 50 p. 100, par la baryte en solution saturée, afin de précipiter les diacides (acides tartrique et mésoxalique). Après filtration, le vin est distillé sous vide pour chasser les aldéhydes volatils (aldéhyde acétique) et le diacétyle; nous voyons maintenant pourquoi il faut faire cette distillation à *p*H inférieur à 4,5 : c'est afin d'éviter l'apparition de nouvelles quantités de « corps R ».

Il ne reste plus en solution que les monoacides, les aldéhydes fixes et le « corps R ». On neutralise à *p*H = 7 et on défèque par le sous-acétate de plomb. Le précipité plombique renferme les monoacides et le « corps R ». Ce précipité, filtré et lavé, est redissous dans l'acide acétique.

On neutralise et on traite par la baryte, mais cette fois en milieu alcoolique à 75-80 p. 100, de façon à précipiter les monoacides. Après une nuit en glacière, on filtre, le filtrat ne contient plus que le « corps R ». Cette solution est alors débarrassée de l'excès de baryte

par SO_4H_2 et de l'alcool par distillation sous vide à $p\mathrm{H} = 4$. On complète à volume connu. Sur une partie aliquote, on fait la réaction de la tartrazine; sur le reste, on précipite par la dinitrophénylhydrazine. Le précipité, après 4 jours, est filtré, lavé par ClH 2N, redissous dans le mélange alcool-soude et enfin titré par le trichlorure de titane. De cette façon, on connaît le nombre de microéquivalents de carbonyles dus au « corps R ». De plus, ceci permet d'établir une correspondance entre ce nombre de microéquivalents de carbonyles et la réaction de la tartrazine. C'est ainsi que nous avons établi que 100 µ.éq. de carbonyles dus au « corps R » par litre de vin, correspondent à une absorption de 271,5 dans la réaction de la tartrazine faite sur 10 cm³ de vin ($p\mathrm{H} = 4{,}5$; 60 min de chauffage au bain-marie; tube complété à 20 cm³ après réaction; lecture pour $\lambda = 436$ mµ).

Cette correspondance établie permet d'éviter, à chaque dosage d'un vin, la longue manipulation que nous venons d'exposer : il suffit de faire la réaction de la tartrazine sur le vin (puisque nous savons que finalement le « corps R » est le seul à y donner cette réaction) et de calculer le nombre de microéquivalents de carbonyles qui y correspondent : c'est ce que nous avons fait dans notre dosage à la fin du précédent chapitre.

Pouvoir réducteur du « corps R ». — Tous les vins présentent un pouvoir réducteur, en dehors de celui qui est dû au fer^{++} et au bisulfite. Ce pouvoir réducteur est facile à mettre en évidence par dichlorophénolindophénol.

Nous avons bien souvent mesuré ce pouvoir réducteur sur des vins de Bordeaux les plus divers, et nous avons trouvé le même phénomène sur un vin d'Anjou, qui nous servira ici d'exemple.

a) Pouvoir réducteur instantané : à 10 cm³ de vin, on ajoute 2 cm³ de formol concentré pour bloquer le pouvoir réducteur du bisulfite, puis on titre par le dichlorophénolindophénol N/1 000; on trouve 10,8 cm³.

On refait le même dosage mais en bloquant le fer^{++} par un excès de cyanure de potassium, en milieu bicarbonaté, ainsi que l'ont indiqué Genevois et Cayrol : 10 cm³ de vin + 2 cm³ de formol + CO_3HNa en excès + 10 cm³ KCN N/10; on attend 5 min et on titre : on ne trouve plus de pouvoir réducteur; celui que nous avons précédemment trouvé est donc dû uniquement au fer^{++}; en effet, si on dose le fer^{++} par la réaction de l'α-α'-dipyridyle, on trouve que le vin est 1,07 N/1 000 en fer^{++} et nous avions trouvé un pouvoir réducteur 1,08 N/1 000.

b) Pouvoir réducteur total : à 10 cm³ de vin formolé, on ajoute 25 cm³ de dichlorophénolindophénol N/1 000, on attend 1 heure et on titre l'excès de colorant par l'acide ascorbique N/1 000; on trouve ainsi

un pouvoir réducteur de 1,58 milliéquivalent par litre. Si on en déduit 1,08 m.éq dû au fer, on constate que le vin renferme un corps réducteur lent, à la concentration 0,5 N/1 000.

Si par ailleurs nous dosons le « corps R » par la réaction de la tartrazine, nous le trouvons à la concentration de 0,53 N/1 000 : cette concordance nous autorise à penser qu'il s'agit d'un seul et même corps.

Nature du « corps R ». — Nous savons qu'il ne s'agit ni d'acide dioxytartrique ou dihydroxymaléique, ni d'acide ascorbique ou ses dérivés, ni de réductone, ni de glyoxal ou homologues (méthylglyoxal et diacétyle). Les glucides donnent une très légère réaction, différente mais pour le moment, inséparable de celle du « corps R ».

Nous pensons qu'il s'agit d'un produit de dégradation des glucides, puisqu'il s'en forme à partir de ces derniers par chauffage à *p*H supérieur à 4,7 ou par fermentation : la similitude des courbes obtenues à partir du vin et à partir du glucose semble bien montrer qu'il s'agit du même corps, ou de deux corps très voisins.

De ses propriétés, nous avons pu seulement établir qu'il s'agit d'un corps thermostable, quel que soit le *p*H (tout au moins de 1 à 7), qu'il n'est pas entraînable à la vapeur ; il est précipitable en milieu neutre par le sous-acétate de plomb ; il n'est pas extrait par le pentanol, l'éther, l'acétate d'éthyle ; il n'est pas adsorbé à *p*H = 7 par le charbon actif.

Le « corps R » et le potentiel d'oxydoréduction des vins. — Sur la question du potentiel d'oxydoréduction en œnologie, plusieurs théories sont proposées au sujet des substances qui, par leur propriété de fixer et ensuite de restituer l'oxygène dissous, concourent à imposer au vin un potentiel redox défini.

Geloso, sans être très fixé sur la nature des complexes actifs, pense qu'ils sont identiques à ceux que Wurmser et ses élèves ont étudiés dans les solutions de glucides évolués (on trouvera de nombreuses références bibliographiques sur cette question dans la mise au point de Graff en 1950) :

$$\text{Glucose} \rightarrow G_1 \rightarrow G' \rightarrow A + H_2.$$

Dans ce système, G_1 serait la réductone, G' la redoxine ; pour cette dernière Geloso a trouvé une concentration de l'ordre de 10^{-4} molécule d'hydrogène.

Il est difficile de prendre parti pour l'une ou pour l'autre de ces théories ; néanmoins, le fait que nous n'ayons pu mettre en évidence dans les vins ni acide dihydroxymaléique, ni acide dioxytartrique, et que par contre nous y trouvons des dérivés glucidiques, nous fait évidemment pencher en faveur de la théorie de Geloso.

En fait c'est là une question fort délicate ; il s'agit, d'une théorie à l'autre, de corps très voisins ayant le même groupe fonctionnel diénolique et que l'on trouve à des doses très faibles : quelques dixièmes de millimolécule par litre. Si notre travail plaide en faveur de la théorie de Geloso, il serait pour le moins prématuré de conclure définitivement, et l'utilisation d'autres techniques apportera peut-être la solution, ou pourquoi pas, une troisième hypothèse.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous étant fixé pour tâche l'étude de l'évolution de l'acide tartrique, sous l'effet catalytique des sels ferreux, nous avons tout d'abord étudié en détail le comportement de l'acide dihydroxymaléique, qui en est le premier terme. Nous avons mis en évidence les formes cétonique et diénolique de cet acide, et montré qu'il existe un équilibre en proportions définies de chacune de ces formes, mais l'acide réagissant entièrement tantôt comme diénol, tantôt comme cétone, selon le réactif utilisé.

Nous avons montré la grande instabilité de l'acide dihydroxymaléique, catalysée par le cuivre, et qui est due à deux phénomènes : la décarboxylation, conduisant à l'aldéhyde glycolique par l'intermédiaire de l'acide réductonique, et l'oxydation qui mène principalement à l'acide glycolique et à l'acide dioxytartrique.

Cet acide est lui-même très instable, sa décarboxylation donne naissance à l'acide glyoxcylarbonique et au glyoxal, tandis que son oxydation aboutit à l'acide oxalique par l'intermédiaire de l'acide mésoxalique et de l'acide glyoxylique. Nous avons suivi cette dégradation en fonction du temps et du *p*H et nous avons insisté sur le rôle catalytique considérable que jouent le cuivre et le fer dans cette dégradation.

Toujours à propos de l'acide dioxytartrique, nous avons étudié en détail la réaction de la tartrazine ; conditions de temps de chauffage et de *p*H, vérification de la loi de Beer-Lambert, courbe d'étalonnage.

Ayant caractérisé et dosé, en solutions simples, les corps en C_3 et C_2 issus des acides dioxytartrique et dihydroxymaléique, nous avons, par des techniques appropriées, dosé ces corps dans les solutions de tartrate ferreux, en montrant l'influence de l'éclairement, de l'aération et de la température sur l'évolution de ces solutions.

Enfin, nous avons appliqué ces résultats à l'étude des vins, dans lesquels nous n'avons pu caractériser ni l'acide dioxytartrique, ni l'acide dihydroxymaléique, bien que nous y ayons trouvé leurs dérivés en C_3 ou C_2. Par contre, nos recherches ont abouti à la caractéri-

sation, dans le vin, d'un « corps R » donnant la réaction de la tartrazine et différent de l'acide dioxytartrique. Nous avons montré que de tels composés prennent naissance soit dans le vin, soit dans une solution de glucose, par chauffage à *p*H supérieur à 4,7-4,8 ou bien encore par fermentation du glucose ; il s'agit vraisemblablement d'un dérivé glucidique, analogue à la réductone d'Euler, précipitable par le sous-acétate de plomb comme elle mais non par le baryum ; il n'est pas extractible par les solvants tels que l'éther, l'acétate d'éthyle ; il résiste parfaitement à l'ébullition mais n'est pas entraînable par la vapeur d'eau. Il précipite par la dinitrophénylhydrazine, ce qui nous a permis d'établir un rapport entre la réaction de la tartrazine et le nombre de microéquivalents de fonction carbonyle.

Dans l'état actuel de nos recherches, ce « corps R » est dosé avec la réductone. La connaissance de sa constitution présenterait un grand intérêt du point de vue du potentiel d'oxydo-réduction des vins.

*
* *

Nous avons fait le tour de la question de l'évolution de l'acide tartrique ; nous avons tenté de faire une synthèse des travaux antérieurs et de mettre en œuvre des techniques permettant l'étude des milieux biologiques où peut se passer cette évolution. Pour ce dernier cas, nos résultats ont été négatifs, en ce sens que si dans les vins nous avons pu mettre en évidence en quantité très faible, l'aldéhyde glycolique, l'acide mésoxalique, l'acide glyoxylique, par contre nous n'avons jamais trouvé leurs précurseurs en C_4 : acides dihydroxymaléique et dioxytartrique. Pourtant, le vin renferme et acide tartrique et sels ferreux nécessaires à leur élaboration. On pourrait penser que ces corps se forment, transitoirement, et sont immédiatement détruits, sous l'effet catalytique du fer et du cuivre ; ceci est certainement exact, puisque de l'acide dioxytartrique ajouté à un vin y est très rapidement détruit. Mais ce phénomène n'explique pas tout, et même doit n'avoir qu'une importance très minime, car il aboutirait à l'accumulation d'acide oxalique qui, on le sait, est absent des vins. Peut-être faut-il invoquer l'obscurité, puisque nous avons vu qu'elle est néfaste à la formation de l'acide dioxytartrique ; peut-être le manque d'oxygène intervient-il aussi : malgré les soutirages et avec la présence de véritables anti-oxygènes (polyphénols), la proportion d'oxygène dissous reste assez faible.

(Travail effectué au Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences de Bordeaux).

BIBLIOGRAPHIE

Ball. — *J. Biol. Chem.*, 1937, **118**, 219.
Baraud. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 837; 1953, **20**, 521; 1953, **20**, 525.
Benrath. — *Journ. of Prakt. Ch.*, 1917, **96**, 190; *Bull. Soc. Chim.*, 1920, **28**, 215.
Bergmann et Wolff. — *Ber.*, 1923, **56**, 1060.
Brady. — *J. Chem. Soc.*, 1931, **134**, 756.
Birch et Harris. — *Biochem. J.*, 1933, **27**, 595.
Bryant et Smith. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 57.
Chattaway et Harris. — *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 2703.
Glagett, Tolbert, Burris. — *J. Biol. Chem.*, 1949, **178**, 977.
Fearon. — *Biochem. J.*, 1920, **14**, 548; *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **30**, 965.
Fenton. — *Chemical News*, 1876, **33**, 190; 1881, **43**, 110.
Fenton. — *J. Chem. Soc.*, 1894, **65**, 899; 1895, **67**, 48; 1895, **67**, 774; 1896 **69**, 546; 1897, **71**, 375; 1898, **73**, 71; 1898, **74**, 119; 1899, **75**, 10; 1900 **77**, 69; 1905. **87**, 804.
Fenton et Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1901, **79**, 91.
Fenton et Ryffel. — *J. Chem. Soc.*, 1902, **81**, 426.
Fosse et Hieulle. — *C. R.*, 1924, 179, 636.
Frangen et Helwert. — *Bioch. Zetschr.*, 1923, **135**, 391.
Gatet et Genevois. — *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8**, 485.
Geloso. — *Ann. Brass. Dist.*, février, mars, mai 1931.
Genevois. — *Chim. Anal.*, 1947, 29, 53 et 77.
Genevois et Cayrol. — *Enzymologia*, 1939, **6**, 352.
Genevois et Gay. — *Soc. Sc. Phys. et Nat. Bordeaux*, 2 février 1939.
Genevois et Ribereau-Gayon. — *Le vin*, 1947 (Hermann, édit., Paris).
Gosh et Muckherjee. — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1925, **2**, 165.
Graff. — *Ann. Nutr. Aliment.*, 1950, **4**, 253.
Herbert, Hirst, Percival, Reynolds et Smith. — *J. Chem. Soc.*, 1933, **2**, 1270
Kumler et Daniels. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1929.
Kun. — *J. Biol. Chem.*, 1952, **194**, 603.
Lachman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 577.
Neuberg et Schwenk. — *B. Z.*, 1915, **71**, 104.
Pesez et Poirier. — *Méthodes et réactions de l'analyse organique*, 1953, **2**, Masson, édit.
Peynaud et Lafon. — *Ann. Fafs. et Fraudes*, octobre-décembre 1951,
Pons. — *Thèse doctorat*, Montpellier, 1949.
Ribereau-Gayon. — *Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins*, Delmas, édit., Bordeaux, 1933.
Ribereau-Gayon. — *Transformation et traitement des vins*, Béranger, édit., Paris-Liège, 1947.
Schmalfuss. — *H. S.*, 1923, **131**, 166; 1924, **138**, 156.
Schmalfuss et Barthmeyer. — *H. S.*, 1926, **160**, 196.
Sivohnen. — *Acta Acad. Sc. Fenn.*, 1901, **16**, 1.
Tolbert, Clagett et Burris. — *J. Biol. Chem.*, 1949, **181**, 905.
Tollens. — *Bull. Soc. Chim.*, 1909, **6**, 616.
Warburg. — *Z. Physiol. Chemie*, 1914, **92**, 231.
Wieland et Franke. — *Liebigs Ann.*, 1928, **464**, 101.
Zelitch. — *J. Biol. Chem.*, 1953, **201**, 719.
Zelitch et Ochoa. — *J. Biol. Chem.*, 1953, **201**, 709.
Ziegler et Lacher. — *Ber.*, 1887, **20**, 836.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1954, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1896, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 3032. — 11-1954.

ÉTUDE DE DEUX BISTÉROÏDES ISOLÉS DE LA RÉACTION DE SALKOWSKI DU CHOLESTÉROL [*]

Par Jean CHOPIN

SOMMAIRE

Introduction.

Première partie.

Travaux antérieurs.

Activation chimique des stérols.
Réactions colorées des stérols.
Réactions connexes.

Deuxième partie.

Travaux personnels.

Chapitre premier.

La réaction de Salkowski du cholestérol. Isolement de deux produits de transformation.

Chapitre II.

Identification du corps 312 avec le 3,3'-bicholestatétrène-3,5,3',5'.

A. — Etude du corps 312.
B. — Identification du corps 312.
C. — Etablissement de la structure du corps 312.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris le 27 novembre 1953 pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

cation périodique bimestrielle.

Chapitre III.

Etude du corps 280.

A. — Propriétés physiques et formule brute.
B. — Détermination du squelette carboné du corps 280.

I. — Déshydrogénation.

1° Déshydrogénation du corps 280 sur charbon palladié.
2° Déshydrogénation du corps 312 sur charbon palladié.
3° Déshydrogénation du corps 280 sur sélénium.

II. — Hydrogénation.

C. — Localisation des doubles liaisons du corps 280.

1° Essais de dégradation.
Oxydation permanganique.
Oxydation chromique.
Oxydation nitrique.
Ozonisation.
Dégradation par le réactif de Liebermann-Burchard à chaud.

2° Oxydation perbenzoïque.
3° Action de la N-bromosuccinimide sur les corps 312 et 280.
Action sur le corps 312
Action sur le corps 280.

D. — Identification avec l'α-cholestérylène. Conclusion.

Chapitre IV.

Activation antirachitique du corps 280.

A. — Isolement de l'« éther-oxyde de tachystéryle ».
B. — Transformation en produit antirachitique.
C. — Transformation du corps 280 en produit antirachitique.

Conclusions.

Bibliographie.

INTRODUCTION

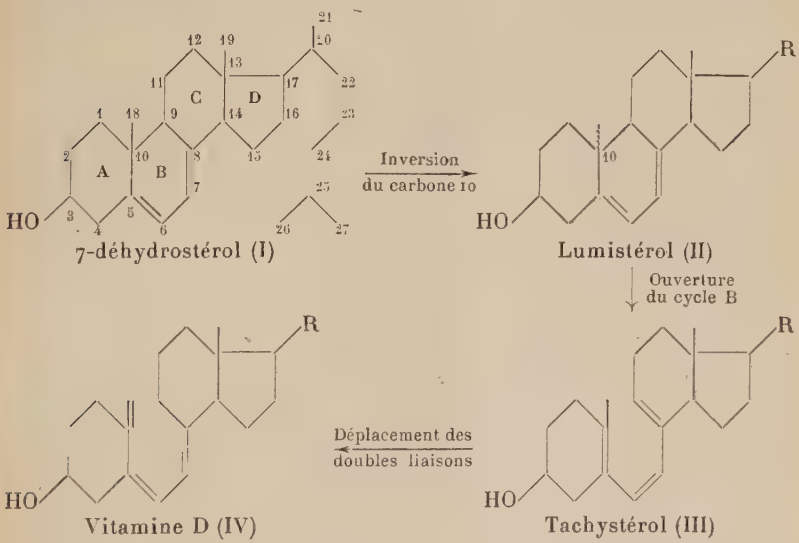
Il n'est sans doute aucun autre domaine de la chimie organique et biologique où l'importance du rayonnement ultraviolet soit aussi exceptionnelle que celui des vitamines D antirachitiques tant au point de vue de leur production que de leur identification.

Cette importance fut initialement mise en évidence, vers 1924, par les travaux de Hess (1), de Steenbock (2), Rosenheim (3) et leurs col-

laborateurs qui établirent que l'irradiation ultraviolette des aliments, et plus particulièrement de leur fraction stérolique, faisait apparaître un pouvoir antirachitique.

Ces observations furent le point de départ des nombreuses et magnifiques recherches qui conduisirent à la préparation et à l'isolement de toute une série de vitamines D à partir des 7-déhydrostérols. L'étude de leur structure et de celle des produits intermédiaires d'irradiation montra la remarquable homogénéité de ce groupe de substances, puisque dans tous les cas la transformation passe par les mêmes stades.

7-déhydrostérol (I) → lumistérol (II) → tachystérol (III) → vitamine D (IV).



7-déhydrostérol (I) — Lumistérol (II)

Vitamine D (IV) — Tachystérol (III)

La simple comparaison des deux derniers termes montre immédiatement quelle étroite relation existe entre le pouvoir antirachitique et la structure de ces composés, puisque le tachystérol qui ne diffère de la vitamine D correspondante que par un simple déplacement des doubles liaisons ne possède aucune activité.

La disposition de ces trois doubles liaisons semblait donc essentielle, mais des travaux ultérieurs démontrèrent clairement que si elle était apparemment nécessaire, cette disposition n'était nullement suffisante, comme on peut s'en convaincre à l'examen du tableau I.

Une modification aussi simple que le remplacement du radical méthyle fixé sur le carbone 24 de l'ergostérol par un radical éthyle fait pratiquement disparaître l'activité antirachitique.

Tableau I

R	Activité	IV
$-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$. . .	40.10⁶ U. I./g (4)	Vitamine D_3
$-CH(CH_3)-CH=CH-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$. .	40.10⁶ U. I./g (5)	Vitamine D_2
$-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$.	25.10⁶ U. I./g (6)	Vitamine D_4
$-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(C_2H_5)-CH(CH_3)_2$.	1,3.10⁶ U. I./g (7)	Vitamine D_5
$-CH(CH_3)-CH=CH-CH(C_2H_5)-CH(CH_3)_2$.	1.10⁵ U. I./g (8)	
$-CH(CH_3)-CH-CH-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$. (O)	« Faible » (9)	
$-OH$	1.10⁵ U. I./g (10)	
$-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOH$	1.10⁵ U. I./g (11)	

D'autre part, l'épimérisation de l'hydroxyle en 3 (12) ou sa transformation en carbonyle (13) abaissent considérablement cette activité, tandis que l'estérification la supprime complètement, les seuls esters actifs étant ceux qui sont hydrolysables *in vivo* (14). Ces exemples mettent en évidence l'extrême sensibilité du pouvoir antirachitique vis-à-vis des modifications les plus minimes, tous les produits considérés étant obtenus par le même procédé d'irradiation ultraviolette.

Cependant, en 1926, Bills (15) avait pu observer que le traitement du cholestérol par une argile acide provoquait, sans le secours d'une irradiation quelconque, l'apparition d'une activité antirachitique. Celle-ci était d'ailleurs très faible et la découverte des vitamines D amena rapidement Bills à délaisser cet aspect du problème dont l'étude ne fut reprise qu'à partir de 1936 par Yoder (16) et ses collaborateurs Eck et Thomas (17, 18, 19, 20, 21, 22) qui étendirent cette « activation chimique » à un grand nombre de stérols et de réactifs.

Il est toutefois remarquable de constater que l'activité obtenue dans des conditions très diverses et à partir de stérols variés, reste toujours très faible et varie très peu, ce qui forme un contraste frappant avec le comportement des vitamines D classiques. Comme, d'autre part, la vitamine D_3, selon Yoder (22), est détruite dans les conditions habituelles de l'activation chimique, on est bien conduit à admettre qu'il s'agit de substances antirachitiques d'un type nouveau, apparemment beaucoup plus stables.

C'est à l'étude de ce problème extrêmement intéressant que MM. Y. Raoul et P. Meunier m'ont invité à collaborer.

Observant que les réactifs employés dans l'activation chimique des stérols étaient des réactifs ionisants capables de provoquer l'apparition de phénomènes d'halochromie au contact des stérols utilisés, nous avons été conduits à examiner les réactions colorées, phases intermédiaires de la transformation, et les produits auxquels elles donnent naissance.

C'est ainsi que nous avons étudié à cet égard la réaction de

Salkowski et le but de cette thèse sera précisément d'exposer les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

Nous consacrerons une première partie aux travaux antérieurs dans les domaines de l'activation chimique des stérols d'une part, des réactions colorées et de réactions connexes du cholestérol d'autre part.

Nous aborderons dans une deuxième partie nos travaux personnels que nous exposerons dans quatre chapitres consacrés respectivement à :

1) l'isolement de deux substances définies, provisoirement dénommées « corps 312 et 280 », dans les produits de la réaction de Salkowski ;

2) l'étude physicochimique et la détermination de structure du corps 312 ;

3) l'étude physicochimique et la détermination de structure du corps 280 ;

4) l'activation chimique du corps 280.

Nous présenterons pour terminer les conclusions que nous avons pu tirer de cette étude.

PREMIÈRE PARTIE

TRAVAUX ANTÉRIEURS

ACTIVATION CHIMIQUE DES STÉROLS

Ce phénomène fut observé pour la première fois en 1926 par Bills (15). A cette époque, l'action des rayons ultraviolets avait été reconnue efficace dans l'activation du cholestérol brut. Or, en série terpénique, les rayons ultraviolets sont capables de provoquer certaines transformations, analogues à celles que l'on peut observer par traitement avec certaines argiles acides, comme la floridine par exemple. C'est ce parallélisme qui amena Bills à se demander si la floridine n'était pas susceptible d'activer le cholestérol au même titre que les rayons ultraviolets.

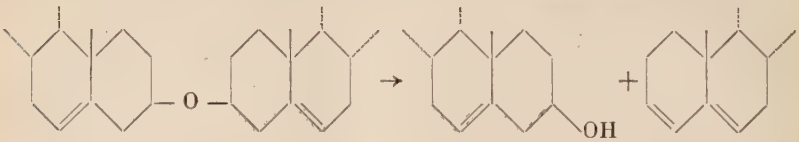
Traitant au reflux une solution xylénique de cholestérol par la floridine préalablement activée par chauffage, il observa une succession de teintes : rouge pourpre, puis vert foncé, à la surface de la floridine. Le lavage à l'éther ou l'acétone provoquait la décoloration de l'argile et l'élution d'une substance orangée, possédant un pouvoir

antirachitique faible, mais net. Après avoir isolé dans les produits de la réaction l'éther-oxyde de cholestéryle non antirachitique par lui-même, mais activable par traitement prolongé à la floridine, Bills et Mac Donald (23) abandonnèrent ce sujet à la suite de la découverte de la vitamine D_2.

Ce n'est que bien plus tard, en 1936, que la question fut reprise par Yoder (16). Traitant tout d'abord du cholestérol pur par les rayons ultraviolets et par la floridine, il différencia nettement les phénomènes puisque, dans le premier cas, le cholestérol n'acquérait aucune activité antirachitique, à l'inverse du second.

Recherchant ensuite quel pouvait être le constituant actif de la floridine activée par chauffage, il montra que, dans ces conditions, le sulfate d'aluminium pouvait se décomposer en alumine et anhydride sulfurique, et qu'un mélange de silice pure et d'acide sulfurique préalablement chauffé se comportait comme la floridine vis-à-vis du cholestérol, d'où il déduisit que l'agent actif de la transformation devait être l'anhydride sulfurique libéré par chauffage.

L'éther bicholestérylique étant un produit intermédiaire de l'action de la floridine, il supposa que l'action ultérieure du même réactif était une coupure en cholestérol et cholestérylène suivant :



Il fut amené à observer que le traitement du cholestérylène par le mélange silice-anhydride sulfurique provoquait également l'apparition d'un pouvoir antirachitique dans le produit de réaction.

Friese (24) ayant montré que le cyclohexène pouvait être transformé en acide cyclohexanol ortho-sulfonique par action d'un mélange d'acides sulfurique et acétique et d'anhydride acétique, Yoder tenta la sulfonation du cholestérylène par ce réactif et obtint un produit brut soluble dans l'eau et antirachitique. Le cholestérol se comporta de même et il put isoler par précipitation un sel de baryum auquel, après purification, l'analyse permettait d'assigner la formule d'un cholestérylènesulfonate de baryum, $(C_{27}H_{43}SO_3)_2Ba$. Ce sel était antirachitique ainsi que l'acide correspondant mais à de fortes doses (3 à 4 mg).

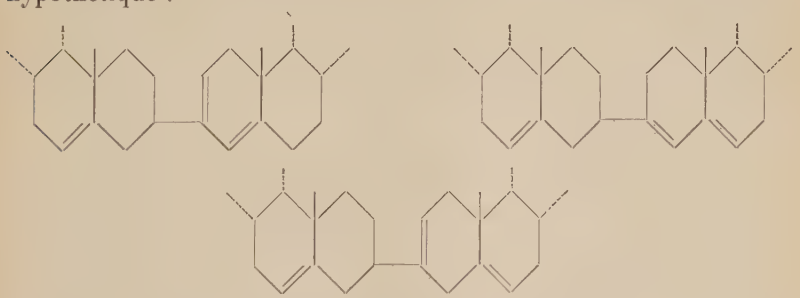
Yoder attribua donc à ce produit l'activité observée. Toutefois, Windaus et Kuhr (25) préparèrent l'année suivante l'acide cholestérylène sulfonique à partir de son ester méthylique et le trouvèrent inactif même à la dose de 3 mg.

Yoder et ses collaborateurs Eck et Thomas (17 à 22) poursuivirent leurs travaux et purent montrer que de nombreux stérols donnant une

réaction de Liebermann-Burchard positive étaient susceptibles d'acquérir un pouvoir antirachitique par traitement à chaud avec des réactifs très divers : acides sulfurique, sulfoacétique, chlorosulfonique + anhydride acétique, chlorure de zinc, sulfate de cuivre, sulfate acide de potassium, chlorure d'aluminium dans le benzène. Les meilleurs rendements étaient toutefois obtenus avec le mélange acide-anhydride acétique et acide sulfurique, c'est-à-dire le réactif de Liebermann-Burchard. Etudiant enfin l'influence des proportions de réactifs, de la température et du temps de chauffage, ils observèrent que l'activité antirachitique apparue demeurait toujours très faible, au maximum de l'ordre de 3 000 unités internationales par gramme (alors que la vitamine D_2 présente une activité de 40.10^6 U. I./g) et qu'elle n'était souvent affectée que de façon insignifiante par de très larges variations de conditions opératoires.

Ils donnèrent le nom de « chemostérol-D » au produit actif, mais aucune tentative d'isolement ne fut décrite.

En 1939, Kawasaki et Yamamura (26) reprirent l'expérience de Bills par reflux prolongé (40 heures) d'une solution benzénique de cholestérol en présence d'une argile acide japonaise. Ils purent isoler de la solution benzénique un hydrocarbure de formule $C_{54}H_{88}$ (F. 328°7) mais dont les points de fusion variaient d'une expérience à l'autre entre 282° et 348°. L'absorption dans l'ultraviolet, parfois nulle, présentait dans les autres cas un maximum aplati à 278 mμ et une forte absorption au-dessous de 255 mμ (dans l'hexane). La titration perbenzoïque décelait 2 à 3 doubles liaisons, mais la substance ne se laissait pas hydrogéner catalytiquement. Les auteurs conclurent à la présence d'un mélange d'hydrocarbures isomères de formule hypothétique :



dérivant de l'éther-oxyde de cholestéryle par déshydratation.

Ils purent isoler en outre du 3-phénylcholestène, produit par condensation du solvant et du cholestérol. Tous ces hydrocarbures étaient inactifs au point de vue antirachitique, mais l'activité, d'ailleurs faible (5 mg/jour), était localisée dans la première fraction de distillation sous vide des liqueurs-mères résiduelles. Toutefois, aucune tentative de fractionnement plus poussé n'était mentionnée.

RÉACTIONS COLORÉES DES STÉROLS

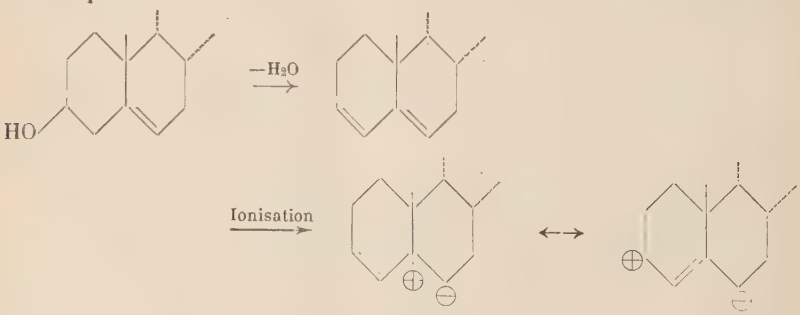
Les stérols présentent un grand nombre de telles réactions avec des réactifs très divers. Celles que donnent les acides forts sont connues depuis longtemps et sont fréquemment utilisées pour une identification préliminaire et parfois en analyse quantitative, bien qu'elles ne soient nullement spécifiques, puisqu'on les retrouve dans les séries mono- et polyterpéniques en particulier.

Il est donc curieux de constater combien ces réactions colorées ont été peu étudiées dans leur mécanisme. On les a considérées comme des phénomènes d'halochromie, c'est-à-dire de coloration par salification et l'on s'est borné, en général, à les attribuer à des systèmes de doubles liaisons conjuguées, mais les produits de réaction n'ont été que fort rarement étudiés.

C'est ainsi que la réaction de Salkowski (27) du cholestérol, dans laquelle on traite une solution chloroformique du stérol par l'acide sulfurique concentré, n'avait fait l'objet d'aucune recherche avant nos travaux.

Quant à la réaction de Liebermann-Burchard (28) où le cholestérol en solution chloroformique est traité par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique, Yoder (16) et plus tard Nath, Chakravorty et Chowdhury (29) ont pu en isoler un acide cholestérylènesulfonique de structure non établie.

Enfin, dans une théorie générale des réactions colorées sur argiles acides, P. Meunier (30) a proposé pour la réaction de Salkowski un phénomène de résonance entre les deux formes ionisées du 3,5-cholestadiène, apparu dans la déshydratation du cholestérol par l'acide sulfurique :



RÉACTIONS CONNEXES

En dehors de la réaction de Salkowski proprement dite, l'action de l'acide sulfurique sur le cholestérol a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. C'est ainsi que, dès 1848, Zwenger (31) étudiant

l'action directe de l'acide sulfurique à 80 p. 100 sur le cholestérol, put isoler trois hydrocarbures de même composition qu'il dénomma α, β et γ-cholestérylènes, les deux premiers cristallisés et l'autre résineux, de points de fusion respectifs 240°, 255° et 127°. L'α- et le β-cholestérylène étaient formés en petite quantité, le premier étant le moins soluble.

En 1896, Mauthner et Suida (32) reprirent les expériences de Zwenger et, mesurant les poids moléculaires des cholestérylènes α et γ par cryoscopie dans le naphtalène, trouvèrent 482 pour l'α et 764-780 pour le γ.

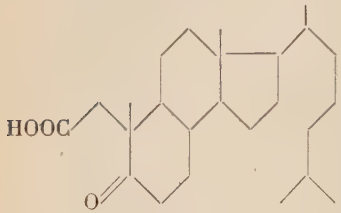
En 1933, Müller et Page (33), tentant de saponifier l'acide monocholestéryl-phosphorique par l'acide sulfurique dans l'alcool propylique, obtinrent un hydrocarbure de point de fusion élevé (environ 320°) et de formule $C_{54}H_{88}$. Le même produit était formé également par reflux prolongé du cholestérol dans l'alcool propylique en présence de 10 p. 100 d'acide sulfurique.

En 1939, Kawasaki et Yamamura (26), ayant préparé ce même corps pour le comparer à leurs propres produits de réaction du cholestérol avec une argile acide, lui trouvèrent un point de fusion de 301°3 non abaissé par mélange avec leurs produits, mais le spectre d'absorption était différent avec un maximum vers 275 mμ et deux épaulements vers 290 et 270 mμ.

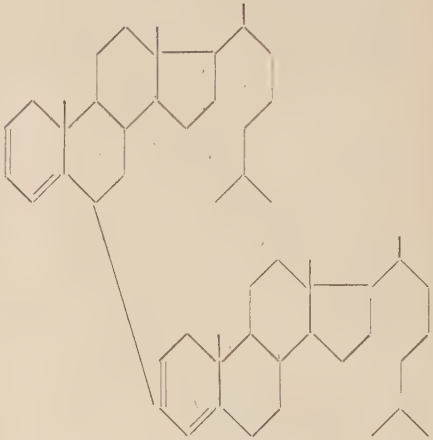
Enfin, en 1950, Shiota (34) obtint un hydrocarbure peu soluble, de point de fusion élevé, analogue à l'α-cholestérylène de Zwenger, par action directe de l'acide sulfurique concentré sur le cholestérol ou son acétate.

A l'époque où nous avons commencé nos travaux, l'α-cholestérylène n'était donc nullement caractérisé et nous n'avons eu que tout récemment connaissance d'un travail d'Owades et Sobel (35), paru quelques mois après la publication des résultats de notre thèse d'ingénieur-docteur (43). Etudiant les produits de pyrolyse d'un sulfate mixte de cholestéryle et d'aluminium, ils obtinrent un hydrocarbure qu'ils identifièrent avec l'α cholestérylène de Zwenger et entreprirent son étude détaillée. Le corps obtenu possède la formule $C_{54}H_{86}$, un point de fusion de 290°-300°, un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -26°$ et un spectre ultra-violet avec maximum d'absorption à 275 mμ ($\varepsilon = 40\,000$). La titration aux peracides décèle quatre doubles liaisons. La déshydrogénation sur sélénium donne le γ-méthyl-cyclopenténo-phénanthrène (hydrocarbure de Diels) caractéristique des stérols. La bromuration dans le tétrachlorure de carbone donne un tétrabromure $C_{54}H_{86}Br_4$. L'anhydride maléique au reflux dans le xylène bouillant conduit à un dérivé d'addition simple $C_{58}H_{88}O_3$ et un dérivé d'addition double $C_{62}H_{90}O_6$.

L'ozonolyse donne un céto-acide $C_{25}H_{42}O_3$ de formule probable (V). Sur la base de ces résultats et du spectre ultra-violet, Owades et Sobel ont proposé pour l'α-cholestérylène, la formule d'un 3′,6-bicholestadiène-2,4 (VI).



(V)



(VI)

DEUXIÈME PARTIE

TRAVAUX PERSONNELS

CHAPITRE PREMIER

LA RÉACTION DE SALKOWSKI DU CHOLESTÉROL. ISOLEMENT DE DEUX PRODUITS DE TRANSFORMATION

Dans le cadre de nos recherches sur les produits d'activation chimique du cholestérol, nous nous sommes consacrés, dans le but de simplification, à l'étude de la réaction de Salkowski. Celle-ci ne faisant intervenir en effet que l'acide sulfurique, on pouvait espérer un mode de transformation relativement simple et un nombre de produits assez restreint.

Yoder ayant obtenu d'autre part une certaine activité antirachitique dans le traitement du cholestérol par l'acide sulfurique, nous pensions trouver dans les produits de la réaction colorée, sinon la substance active, du moins un produit intermédiaire.

Jusqu'à présent, la réaction de Salkowski proprement dite n'a jamais été étudiée dans son mécanisme. En ce qui concerne l'intense coloration rouge obtenue presque immédiatement par action de l'acide sulfurique, on peut évidemment reprendre les hypothèses de P. Meunier relatives aux argiles acides et l'attribuer à une déshydratation énergique, donnant naissance à des quantités importantes de cholestadiène, dont l'ionisation et la mésomérie consécutives justifient l'intensité de la coloration observée. Mais on peut s'attendre à ce que l'action oxydante et polymérisante du réactif provoque, en dehors du processus normal de la réaction colorée, la formation de dérivés plus ou moins nombreux.

C'est ce que nous avons vérifié expérimentalement, mais, grâce à la méthode chromatographique et à leur insolubilité, nous avons pu isoler de la réaction de Salkowski effectuée sur le cholestérol deux substances cristallisées bien définies.

Lorsqu'on traite une solution de cholestérol dans le chloroforme par un égal volume d'acide sulfurique, on observe dans la couche chloroformique en contact avec l'acide le développement d'une coloration qui passe très rapidement du jaune à l'orangé puis au rouge. Par agitation, la coloration rouge se développe immédiatement dans toute la solution, fonce ensuite lentement pour se stabiliser après une dizaine de minutes à une teinte rouge sang.

Lorsqu'on utilise des traces de cholestérol, la couche sulfurique prend une teinte jaunâtre, avec une fluorescence verte. Avec de grandes quantités, l'acide prend une teinte rouge, plus foncée que celle de la couche chloroformique, mais la fluorescence verte subsiste.

Nous avons observé qu'on peut diminuer le volume d'acide sulfurique au cinquième de celui du chloroforme utilisé sans modifier sensiblement les résultats de la réaction.

Après stabilisation de la coloration rouge, la couche sulfurique est séparée et le lavage à l'eau de la solution chloroformique provoque la disparition de la teinte rouge qui fait place à une teinte verdâtre.

Le lavage au bicarbonate ou à la soude donne également lieu à un changement de teinte, du vert au jaune et celui-ci est réversible, l'acidification ramenant du jaune au vert la solution chloroformique. Celle-ci contient donc une substance colorée capable de jouer le rôle d'indicateur de *p*H, mais nous n'avons pas cherché à approfondir cette question.

On observe au moment du lavage à l'eau de la solution initiale rouge l'apparition d'une suspension blanchâtre au sein de la couche chloroformique et de fortes émulsions se produisent fréquemment

dans les lavages ultérieurs. Par filtration ou centrifugation, on obtient un solide blanc jaunâtre, en cristaux très fins, extrêmement peu soluble dans les solvants oxygénés, plus soluble dans le chloroforme et le benzène, d'où il peut être recristallisé. Les cristaux obtenus se décomposent par chauffage à l'air vers 250°-260°,. sont combustibles sans laisser de résidu minéral et présentent en solution chloroformique un spectre ultra-violet avec maximum à 280 mμ, tout à fait comparable à celui du tachystérol classique de Windaus (36) provenant de l'irradiation du 7-déhydro-cholestérol. En attendant des renseignements plus détaillés sur sa structure, nous avons donc donné le nom de « corps 280 » au produit obtenu.

La solution chloroformique, après séparation de cet insoluble, est ensuite lavée sans difficulté. On peut en reprécipiter par addition d'alcool une nouvelle quantité d'un solide blanc, analogue au précédent, mais dans les dernières fractions de précipitation, le spectre ultra-violet est déformé par une absorption parasite entre 290 et 330 mμ.

En vue d'une séparation chromatographique, la solution chloroformique brute, après séparation de l'insoluble, fut évaporée et le résidu orangé brun, résineux, repris par l'éther de pétrole. Il resta un insoluble blanchâtre, pulvérulent, présentant le spectre d'un mélange de « corps 280 », avec un ou des corps à absorption plus lointaine, comme précédemment.

La chromatographie de la solution éthéropétrolique montre que l'éther de pétrole élue la presque totalité des produits adsorbés.

La première fraction, particulièrement importante puisqu'elle représentait 80 p. 100 des produits d'élution, s'est présentée sous forme d'une huile orangée, très visqueuse. Reprise dans le minimum d'éther, elle abandonne un solide blanc en très petite quantité. Après séparation de celui-ci, nous n'avons pu obtenir d'autre produit cristallisé à partir de cette fraction. La solubilité très grande dans l'éther, faible dans l'alcool à froid, et le spectre ultraviolet qui présente une forte absorption jusqu'à 260 mμ avec un maximum vers 245 mμ nous conduit à penser qu'il s'agit d'un mélange de 3,5-cholestadiène formé par simple déshydratation du cholestérol avec d'autres cholestadiènes isomères.

La deuxième fraction, beaucoup plus faible, donne également par reprise dans l'éther un solide blanc, ainsi que la troisième fraction, mais en quantités de plus en plus réduites. Les autres fractions ne donnent aucun produit cristallisé.

Dans les spectres des solides isolés des deux premières fractions apparaît la superposition de l'absorption due au corps 280 et à un corps possédant 3 maxima à 298, 312 et 326 mμ dont le spectre apparaît seul dans le solide isolé de la troisième fraction. Ce solide donne

en effet, par recristallisation dans le benzène, de belles aiguilles incolores dont le spectre demeure inchangé. Nous l'avons donc provisoirement dénommé « corps 312 ».

En résumé, nous avons obtenu, dans la réaction de Salkowski du cholestérol, deux produits cristallisés incolores, appelés corps « 280 » et « 312 » en raison de leur spectre caractéristique d'absorption dans l'ultraviolet.

Le corps 280 s'obtient directement à l'état pur avec un rendement de 10 à 15 p. 100.

Le corps 312 qui ne se forme qu'avec un rendement de quelques pour cent ne peut être que difficilement séparé du précédent, même par chromatographie sur alumine.

Les autres produits de la réaction n'ont pu être obtenus cristallisés, mais l'élution dans l'éther de pétrole, en tête de chromatographie sur une alumine très active, et le spectre ultraviolet conduisent à penser qu'il s'agit surtout d'un mélange de cholestadiènes isomères, contenant principalement le cholestadiène-3,5, dérivant de la déshydratation du cholestérol.

CHAPITRE II

IDENTIFICATION DU CORPS 312 AVEC LE 3,3'-BICHOLESTATÉTRÈNE-3,5,3',5'

Etude du corps « 312 ».

Le corps « 312 », obtenu dans la réaction de Salkowski après chromatographie, se présente sous forme de longues aiguilles incolores, après cristallisation lente d'une solution benzénique. Par chauffage au bloc de cuivre en capillaire ouvert, on observe une décomposition progressive à partir d'une température variant entre 210° et 250° suivant la vitesse de chauffage. Par contre, en capillaire scellé, la fusion est nette et sans décomposition à 375° après ramollissement vers 330°.

La *solubilité*, pratiquement nulle dans les solvants oxygénés, reste très faible dans l'hexane, le cyclohexane, le benzène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme et ne dépasse pas 1 p. 100 à l'ébullition de ces solvants. Cette insolubilité commune aux corps 280 et 312 facilite l'isolement de ces substances mais restreint considérablement les possibilités de mise en réaction, rendant ainsi très difficile l'étude de leur structure.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,26 ; H, 11,54 ; $C_{27}H_{43}$. — Calc. : C, 88,20 ; H, 11,80.

Poids moléculaire. — Par la méthode de Rast (37) de cryoscopie dans le camphre, avec corrections selon Meldrum, Saxer et Jones (38), nous avons trouvé P. M. = 767, alors que $C_{54}H_{86}$ exige 734.

Pouvoir rotatoire. — $[\alpha]_{578\ m\mu}^{18°} = -243°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}00134$, $\alpha = -0°65$ sous 2 dm).

Spectre ultraviolet (voir fig. 1). — Dans $CHCl_3$, la courbe d'absorption présente une inflexion à 288 mμ et 3 maxima à 299, 312 et 327 mμ. $E_{1\ cm}^{1\ p.\ 100}$ (312 mμ) = 700, log ε = 4,71.

Identification du corps 312.

Les caractéristiques précédentes du corps 312 nous ont permis de l'identifier avec une substance précédemment obtenue par Windaus en 1906 (39) et par Butenandt et Poschmann en 1940 (40).

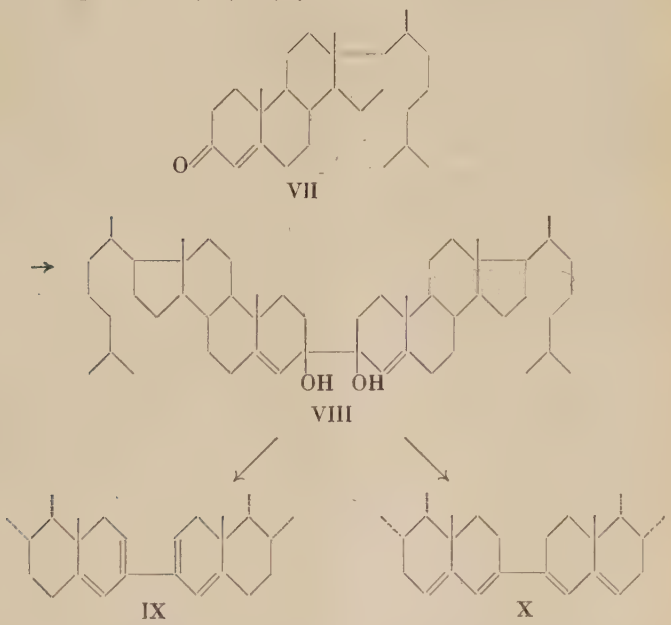
Windaus ayant préparé la Δ4-cholesténone-3 (VII) par oxydation permanganique du dibromocholestérol suivie de débromuration par le zinc en milieu acétique, la soumit à l'action de l'amalgame de sodium en milieu alcoolique et obtint un corps de formule $C_{54}H_{90}O_2$, ne possédant plus de fonction cétonique. Emettant l'hypothèse de la formation d'un pinacol (VIII), Windaus tenta de mettre en évidence les fonctions alcools par acétylation. En fait, le traitement par l'anhydride acétique dans le chloroforme conduisit non pas à une acétylation, mais à une déshydratation, donnant naissance à un hydrocarbure $C_{54}H_{86}$ très peu soluble et de point de fusion supérieur à 300°.

Butenandt et Poschmann obtinrent le « pinacol » $C_{54}H_{90}O_2$ d'une façon tout à fait différente en soumettant à l'irradiation ultraviolette à l'abri de l'air une solution benzénique de cholesténone. Ils observèrent la déshydratation spontanée du « pinacol » sous l'influence de traces d'acide chlorhydrique en un hydrocarbure $C_{54}H_{86}$, de caractéristiques suivantes : fines aiguilles. P. F. (au bloc de Kofler) = 244°-246° après décomposition à partir de 170°. Pouvoir rotatoire : $(\alpha)_D^{22} = -230°$ dans le chloroforme. Spectre ultraviolet : maxima à 297 et 313 mμ dans $CHCl_3$. Les mêmes auteurs identifièrent les corps obtenus avec ceux de Windaus. Reprenant à notre tour la technique de ce dernier auteur, nous avons également préparé le « pinacol » de la cholesténone et son produit de déshydratation et nous avons pu identifier ce dernier avec le corps 312 obtenu dans la réaction de Salkowski par tous les caractères physiques (forme cristalline, point de fusion, pouvoir rotatoire, spectre ultraviolet) et par le non-abaissement du point de fusion du mélange.

Le point de fusion que nous avons trouvé diffère de celui des auteurs précédents du fait que ces derniers opérant à l'air libre ont observé un point de décomposition et non de fusion. Par ailleurs, ils n'ont pas observé le maximum d'absorption à 327 mμ, le spectre n'ayant pas été exploré entre 313 et 335 mμ.

Etablissement de la structure du corps 312.

Dans l'hypothèse de la formation du pinacol (VIII) de la cholesténone (VII) et de sa déshydratation, nous aurions pour le corps 312 deux formules possibles (IX) et (X) :



VII — VIII — IX — X

suivant que la déshydratation est ou non précédée d'une transposition allylique. Nous avons tout d'abord établi la structure (VIII) du produit de réduction de la cholesténone en le soumettant à l'action du tétracétate de plomb à froid, en solution benzénique.

775 mg (10^{-3} mol.) de pinacol et 450 mg ($1{,}02.10^{-3}$ mol.) de tétracétate de plomb sont dissous séparément dans 100 cm³ de benzène anhydre. On mélange ensuite les deux solutions, ce qui provoque l'apparition d'un trouble blanchâtre. On tiédit légèrement et laisse reposer à température ambiante pendant 1 h 1/2. Après lavage à l'eau, séchage sur SO_4Na_2 anhydre et évaporation du solvant, l'huile jaune résiduelle cristallise par

refroidissement. Par recristallisation dans l'acétone, on obtient avec un rendement presque quantitatif de magnifiques prismes incolores fondant à 81°, n'abaissant pas le point de fusion de la Δ4-cholestènone-3, $C_{27}H_{44}O$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 84,11 ; H, 11,21. — Calc. : C, 84,30 ; H, 11,54.

La semi-carbazone et la 2-4-dinitrophénylhydrazone sont également identiques à celles de la cholestènone.

Ces résultats confirment à la fois la présence de deux groupements — OH en 3 et 3′ et la position de la liaison entre les deux noyaux stéroliques.

La déshydratation du pinacol s'effectuant très facilement et dans des conditions très douces, par exemple action de l'anhydride acétique dans la pyridine à froid, on peut considérer que le squelette carboné ne subit pas de modifications dans ces conditions. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée indirectement par Squire (41) (voir chap. III, Hydrogénation).

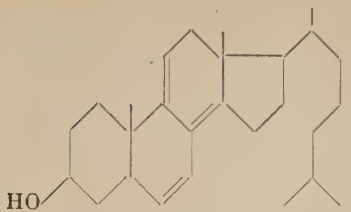
Quant à la position des doubles liaisons dans le corps 312, des considérations spectrales nous permettent de choisir la formule (X). En effet, quatre doubles liaisons en chaîne droite comme dans le décatétraénol $CH_3 - (CH = CH)_4 - CH_2 - OH$ donnent lieu à deux maxima d'absorption à 299 et 311 mμ dans l'alcool.

Suivant la règle de Woodward (42), chaque substituant sur une double liaison provoque un déplacement de 5 mμ du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Pour un composé du type $-CH=\overset{|}{C}-CH=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=CH-\overset{|}{C}=CH-$, nous aurions donc un déplacement de $4 \times 5 = 20$ mμ du maximum, passant ainsi de 299 à 319 mμ.

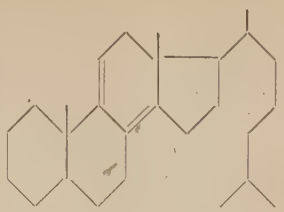
Dans la série des stéroïdes simples, le cholestadiène-3,5 possède un maximum d'absorption à 235 mμ dans l'éther. En admettant avec Woodward que chaque double liaison conjuguée supplémentaire introduit un déplacement de 30 mμ, nous aurions théoriquement pour la formule (X) un maximum d'absorption à $235 + 2 \times 30 + 2 \times 5 = 305$ mμ. C'est précisément la position du maximum d'absorption du corps 312 en solution dans l'éther. Au contraire, dans la formule (IX), nous avons une conjugaison qui n'est plus en chaîne droite mais croisée, du type :

$$-\overset{|}{C}=CH-\overset{||}{C}-\overset{|}{HC}-\overset{||}{C}-CH=\overset{|}{C}-$$

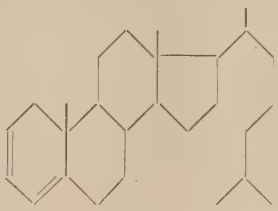
Or le Δ6,8(14), 9(11)-cholestatriénol-3 (XI) possédant cependant une double liaison conjuguée supplémentaire mais croisée présente un maximum d'absorption à 284 mμ, tandis que celui du Δ8(14), 9(11)-diène (XII) est situé à 295 mμ.



XI



XII



XIII

L'adjonction d'une double liaison conjuguée croisée n'a donc pas augmenté, mais légèrement diminué, la longueur d'onde du maximum d'absorption.

Comme le cholestadiène-2,4 (XIII) présente un maximum d'absorption à 275 mμ, on ne peut s'attendre pour la formule (IX) qu'à une position du maximum d'absorption très voisine de 275 mμ, ce qui est en contradiction avec le spectre observé.

C'est par conséquent la formule (X) qui doit être attribuée au corps 312 qui sera donc le 3,3′-bicholestatétraène-3,5,3′,5′.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU CORPS 280

Propriétés physiques et formule brute.

Le corps 280, obtenu directement dans la réaction de Salkowski, se présente, après recristallisations dans le benzène, sous forme de petits cristaux plats, incolores, en fer de lance (très semblables, à une échelle réduite, aux cristaux de gypse). Par chauffage au bloc de cuivre, en capillaire ouvert, on observe une décomposition progressive à partir de 210°-220°. En capillaire scellé au contraire, il n'y a pas de décomposition et la fusion est nette à 395°, après ramollissement à 365°.

La solubilité, à peu près nulle dans les solvants oxygénés, très faible à froid dans les hydrocarbures et les solvants chlorés, n'est guère que de 1 p. 100 à chaud dans ces solvants, comme dans le cas du corps 312.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 87,90, 87,81 ; H, 11,91, 12,00 ; $C_{27}H_{43}$. — Calc. : C, 88,20 ; H, 11,80 ; $C_{27}H_{44}$. — Calc. : C, 87,97 ; H, 12,03.

Poids moléculaire. — Par la méthode de Rast (37) de cryoscopie dans le camphre, avec corrections selon Meldrum, Saxer et Jones (38), nous avons trouvé P. M. = 780, 765, alors que $C_{54}H_{86}$ et $C_{54}H_{88}$ exigent 734 et 736.

Pouvoir rotatoire. — $(\alpha)^{17}_{578\ m\mu} = -41°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}00109$, $\alpha = -0°09$ sous 2 dm).

Spectre ultraviolet (voir fig. 1). — Dans $CHCl_3$, la courbe d'absorption présente 3 maxima à 272, 280 et 293 mμ. $E^{1\ p.\ 100}_{1\ cm}$ (280 mμ) = 419, Log ε = 4,49.

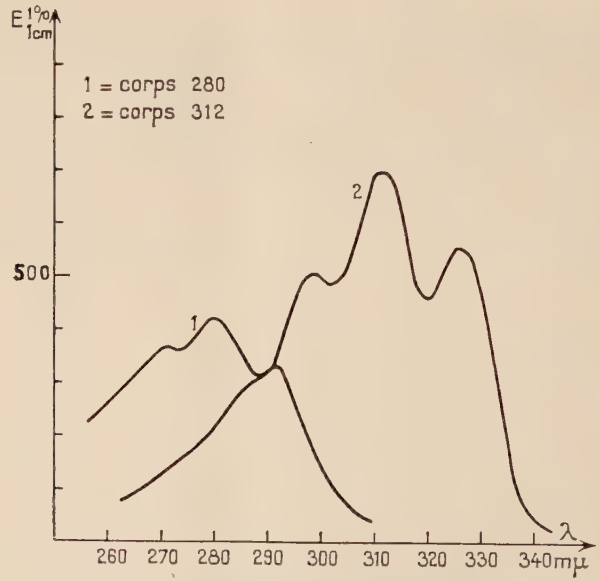


Fig. 1. — Spectres ultraviolets des produits de la réaction de Salkowski.

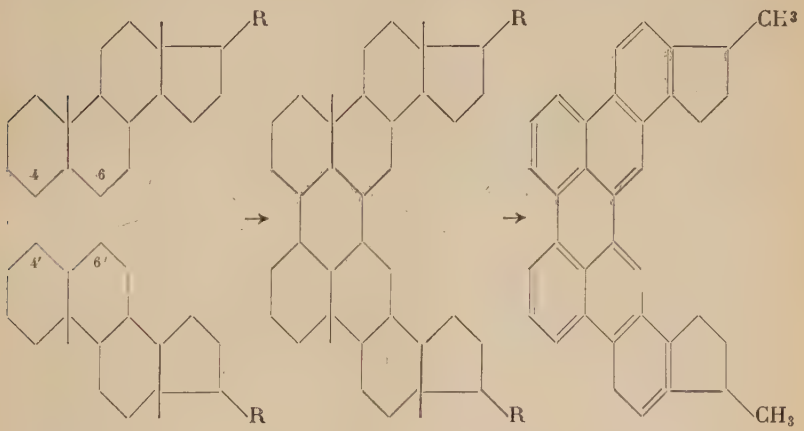
Détermination du nombre de doubles liaisons. — Nous avons utilisé la titration des doubles liaisons par l'acide perbenzoïque dans le chloroforme à température ordinaire en opérant au départ en phase hétérogène pour avoir une concentration suffisante de corps 280,

lequel passe progressivement en solution au cours de l'oxydation. Le nombre d'atomes d'oxygène fixé est dans une expérience : 4,16 après 24 heures, 4,15 après 96 heures. Dans une autre : 3,8 après 63 heures, 3,85 après 87 heures.

Les mesures en bonne concordance permettent de conclure à la présence de *quatre doubles liaisons* dans la molécule du corps 280.

Détermination du squelette carboné du corps 280.

Déshydrogénation. — Avant l'identification du corps 312, le point de fusion très élevé du corps 280 nous avait initialement suggéré l'hypothèse d'une structure très condensée et nous avions pensé à une liaison de deux noyaux stéroliques entre les carbones 4-4′ et 6-6′.



La déshydrogénation aurait alors conduit à un di-indanopérylène à 7 noyaux benzéniques condensés, pour lequel on pouvait attendre une coloration profonde et un spectre caractéristique.

En fait, nous avons obtenu par déshydrogénation du corps 280 sur charbon palladié et par séparation chromatographique deux fractions principales dont les spectres ultraviolets s'apparentent étroitement à ceux des deux hydrocarbures classiquement obtenus dans la déshydrogénation du cholestérol : le γ-méthylcyclopenténophénanthrène $C_{18}H_{16}$ et l'hydrocarbure en $C_{25}H_{24}$ (44).

Ces résultats excluaient donc l'hypothèse précédemment émise et rendaient probable la présence de noyaux stéroliques non condensés.

Après l'identification du corps 312, nous avons soumis ce dernier au même traitement à titre de comparaison et nous avons obtenu des résultats exactement parallèles.

Enfin, dans une déshydrogénation du corps 280, sur sélénium cette fois, et portant sur une plus grande quantité de substance, nous avons pu obtenir après des chromatographies répétées quelques cristaux dont le point de fusion et le spectre ultraviolet étaient identiques à ceux du γ-méthylcyclopenténophénanthrène, mais nous n'avons pu, faute de substance, faire une analyse élémentaire.

Ces résultats et le parallélisme de comportement des corps 280 et 312 dans la déshydrogénation nous ont amené à supposer que leurs squelettes carbonés devaient être identiques.

Déshydrogénation du corps 280 sur charbon palladié. — Nous avons opéré à 340°-350° sur 1 g de corps 280 et 0,5 g de charbon palladié (à 20 p. 100 de Pd), en suivant le phénomène par mesure du volume de gaz dégagé. La déshydrogénation est complète en 2 h 1/2. Par chromatographie sur alumine, 80 p. 100 du produit brut (507 mg) sont élués par le mélange éther de pétrole-benzène (1 : 1) en 3 fractions.

La reprise dans l'éther donne dans la première un léger insoluble solide qui n'est autre qu'une trace de corps 280 non transformé. Dans la troisième, on obtient également un très léger insoluble qui se présente sous forme d'un solide blanc verdâtre, fondant vers 220° après ramollissement entre 160° et 180°. Son spectre ultraviolet présente 4 maxima : 283, 290, 305 et 323 mμ (voir fig. 2).

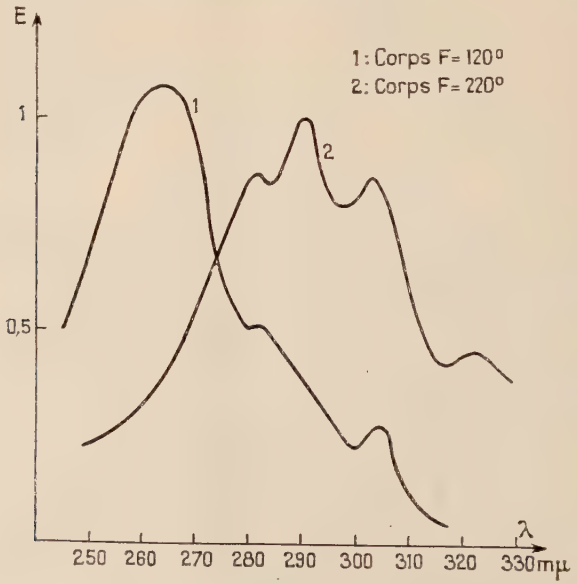


Fig. 2. — Spectres ultraviolets
des produits de déshydrogénation du corps 280.

La quantité trop faible de cette substance ne nous a pas permis d'autres investigations.

Après des essais infructueux de cristallisation, nous avons tenté une distillation sous vide de la fraction I, mais n'avons pas obtenu de distillat, jusqu'à 320° (température du bain) sous 2 mm de mercure, alors que les hydrocarbures $C_{18}H_{16}$ et $C_{25}H_{24}$ obtenus à partir du cholestérol distillent respectivement à 200°-250° et 280°-325° sous 12 mm.

Par une nouvelle chromatographie de chacune des fractions 1 et 2, nous avons pu obtenir : d'une part une résine presque incolore, à fluorescence violette intense, dont le spectre est très voisin du γ-méthylcyclopenténophénanthrène, le maximum principal étant légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde : 267 mμ au lieu de 265 mμ ; d'autre part, une résine jaune-vert, à fluorescence vert intense, de spectre analogue à celui de l'hydrocarbure $C_{25}H_{24}$. Les tentatives de cristallisation ou de préparation de picrates ont échoué.

Déshydrogénation du corps 312 sur charbon palladié. — Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour le corps 280 sur 0,55 g de corps 312 et 0,3 g de charbon palladié ; la déshydrogénation est complète en 2 heures. Le résidu (0,25 g), extrait à l'éther de pétrole, est chromatographié sur alumine. On obtient encore des résines dont les fluorescences et les spectres sont tout à fait semblables à ceux des produits de déshydrogénation du corps 280.

Après regroupement des fractions du même spectre, nous avons soumis à la distillation moléculaire sous 4.10^{-3} mm de mercure. On obtient entre 180° et 240°, suivant les fractions, des résines incristallisables ayant conservé les mêmes caractéristiques spectrales.

Ces températures élevées de distillation conduisent à penser que les produits de déshydrogénation sont peut-être les hydrocarbures $C_{18}H_{16}$ et $C_{25}H_{24}$ doublés par liaison 3-3′ ; la déshydrogénation se produisant alors sans rupture de liaison. Ceci pourrait expliquer le léger décalage du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde qu'on observe pour les premières fractions par rapport au γ-méthylcyclopenténophénanthrène.

Déshydrogénation du corps 280 sur sélénium. — Nous avons repris nos essais de déshydrogénation du corps 280 en opérant cette fois sur une plus grande quantité (3,5 g) et en présence de sélénium (5 g). On chauffe 48 heures à 340°-360°. L'extrait éthéro-pétrolique du résidu (2,5 g) est soumis à la chromatographie sur alumine. Après trois chromatographies successives, nous avons pu obtenir, mais en très faible quantité, des cristaux de spectre ultraviolet identique à celui du γ-méthylcyclopenténophénanthrène, et fondant à 120° après ramollissement à 115° ($C_{18}H_{16}$, F. 125°-126°).

Dans les dernières fractions de chromatographie, nous avons pu obtenir, encore en très faible quantité, un solide blanc verdâtre, peu soluble dans l'éther, fondant à 220° et présentant un spectre à 4 maxima : 282, 290, 305 et 325 mμ. Ce corps est donc identique à celui que nous avions déjà isolé dans la déshydrogénation du corps 280 sur charbon palladié.

Les résultats sont donc concordants quel que soit le catalyseur utilisé, mais la formation du γ-méthylcyclopenténophénanthrène en présence de sélénium est sans doute due au chauffage prolongé (48 heures) qui doit faciliter la rupture de la liaison 3,3'.

Hydrogénation. — La similitude des résultats obtenus dans la déshydrogénation des corps 280 et 312 nous ayant suggéré l'identité de leur squelette carboné, nous avons cherché à l'établir par une autre voie. A cet égard, l'hydrogénation totale était la voie la plus directe.

Nous avons été gêné une fois de plus par l'insolubilité du produit et nous n'avons pu réussir qu'en opérant à 50°-60° dans un grand volume de cyclohexane. L'absorption d'hydrogène est lente et difficile à suivre en raison des variations de température inévitables, ce qui ne nous a pas permis d'utiliser cette méthode pour la détermination du nombre des doubles liaisons.

En présence de platine d'Adams, nous avons obtenu aussi bien à partir du corps 280 que du corps 312 deux hydrocarbures saturés isomères de formule $C_{54}H_{94}$, séparables par leur différence de solubilité dans $CHCl_3$. Le moins soluble se présente sous forme de paillettes brillantes, fondant à 418°-420°, de pouvoir rotatoire trop faible pour être mesuré à la concentration maximum possible.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 87,29 ; H, 12,86. — Calc. : C, 87,25 ; H, 12,75.

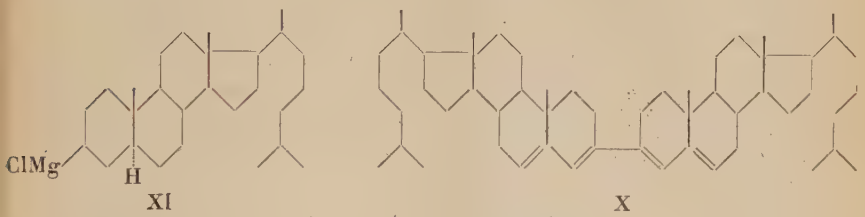
Le plus soluble cristallise en longues aiguilles par évaporation lente des eaux-mères et fond à 399°-410°. Le pouvoir rotatoire, plus facilement mesurable en raison de la solubilité plus grande, est positif $(\alpha)^{19°}_{578\ m\mu} = +38°$ (dans $CHCl_3$, $c = 0{,}00118$, $\alpha = +0°09$ sous 2 dm).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 87,10 ; H, 12,36. — Calc. : C, 87,25 ; H, 12,75.

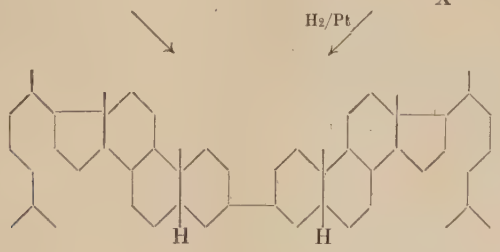
En général, ce dernier corps se forme en quantité beaucoup plus faible que le précédent. Toutefois, lors de notre premier essai d'hydrogénation du corps 280, nous n'avons pratiquement obtenu que le corps de pouvoir rotatoire $(\alpha)^{19°}_{578\ m\mu} = +38°$, bien que les conditions opératoires soient restées apparemment les mêmes dans les hydrogénations suivantes.

L'hydrogénation des quatre doubles liaisons du 3,3'-bicholestatétrène 3,5,3',5' ou corps 312 (X) fait apparaître quatre carbones asy-

métriques supplémentaires en 3,5,3′ et 5′. Mais comme l'hydrogénation en milieu neutre des diènes-3,5 dans la série des stéroïdes simples conduit au cholestane, nous pouvons admettre *a priori* qu'il en est de même dans la série des bistéroïdes. D'ailleurs Squire (41) a pu obtenir par hydrogénation du 3,3′-bicholestatétrène-3,5,3′,5′ et par doublement du chlorure de cholestanylmagnésium (XI) le même hydrocarbure $C_{54}H_{94}$ (XII).



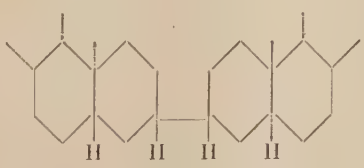
XI X



XII

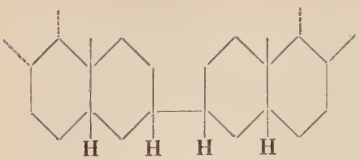
Selon l'auteur, cet hydrocarbure se présente sous forme d'aiguilles, fondant au-dessus de 300°, isolées avec un rendement de 10 p. 100 de la fraction la plus soluble dans le chloroforme dans l'hydrogénation du bicholestadiène. Cette substance s'apparente donc avec celle de point de fusion F. = 390°-410° que nous avons obtenue à partir du même corps, mais Squire donne un pouvoir rotatoire nul $(\alpha)_D^{25°} = 0$ ($CHCl_3$) tandis que nous avons trouvé $(\alpha)_{578\ m\mu}^{19°} = +38°$.

Pour l'un des produits d'hydrogénation, on trouve ainsi prouvée une structure du type bicholestane. Il reste encore dans ce cas trois possibilités de structure correspondant soit à une position cis des atomes d'hydrogène en 3 et 3′ :

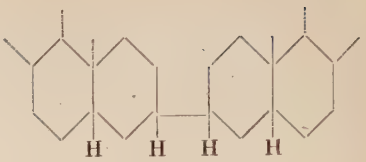


XIII

soit à une position trans :



XIV



XV

Le fait que nous n'ayons pu obtenir que deux isomères bien cristallisés permet de penser qu'une seule des formes cis ou trans apparaît au cours de l'hydrogénation et nous pouvons supposer que la forme trans, généralement plus stable, sera favorisée. Les isomères que nous avons obtenus correspondraient alors aux formules (XIV) et (XV).

En conclusion, sans préjuger de la configuration stéréochimique, l'identité des produits obtenus dans l'hydrogénation des corps 280 et 312 établit sans ambiguïté l'identité de leur squelette carboné. Le corps 280, comme le corps 312, sera donc un bistéroïde à liaison 3,3', le squelette commun étant celui du bicholestane (XII).

Localisation des doubles liaisons du corps 280.

Après avoir déterminé par hydrogénation le squelette carboné du corps 280, il nous restait encore à localiser les quatre doubles liaisons que nous avions titrées par action de l'acide perbenzoïque.

Le spectre d'absorption caractéristique du corps 280 dans l'ultraviolet nous a tout d'abord conduit, en vertu des relations spectre-structure précédemment développées dans le chapitre II, à la formule hypothétique du 3-3' bicholestatétrène-2, 4,2',4' (IX).

Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse :

1° *par des tentatives de dégradation classiques* (oxydations permanganique, chromique et nitrique, ozonolyse et par dégradation au réactif de Liebermann-Burchard) ;

2° *par oxydation perbenzoïque ;*

3° *par action de la N-bromosuccinimide.*

1° Essais de dégradation

Oxydation permanganique en milieu neutre. — Elle ne donne pas de résultat intéressant. Par agitation à froid d'une suspension de corps 280 (0,5 g) dans 100 cm³ de benzène avec une solution aqueuse de MnO_4K à 4 p. 100, l'attaque est nulle. Au reflux, l'atta-

que est partielle, mais les produits d'oxydation sont entièrement solubles dans l'eau.

Oxydation chromique en milieu acétique. — Les résultats sont les mêmes que dans le cas précédent : pas d'attaque à froid et dégradation partielle à chaud en produits solubles dans l'eau.

Oxydation nitrique. — En attaquant 0,5 g. de corps 28o par 5o cm³ de NO_3H concentré à l'ébullition pendant 36 heures suivant la technique décrite par Inhoffen (53), on n'obtient pas l'acide toluènetétracarboxylique-2,3,4,5 que fournissent dans les mêmes conditions les 7-déhydrostérols, ce qui permet de rejeter la formule d'un 3,3′-bicholestatétrène-5,7,5′,7′, possible au point de vue spectral, les 7-déhydrostérols possédant un maximum d'absorption vers 280 mμ.

Ozonisation. — Nous avons été obligés d'effectuer la réaction en milieu hétérogène pour pouvoir opérer sur des quantités appréciables de substance. Dans ces conditions, il est impossible d'effectuer une ozonisation quantitative, une partie de l'ozone n'étant pas absorbée même au début de la réaction. On fait passer un lent courant d'oxygène à 5 p. 100 d'ozone dans une suspension de 2 g de corps 280 dans 40 cm³ de $CHCl_3$, refroidie à — 10°, jusqu'à dissolution totale des cristaux (environ 3 heures). L'ozonide brut a été décomposé par l'eau glacée, puis par chauffage à 90°-95° pendant 1 heure. On sépare ensuite en fractions neutre et acide par la soude 2N. Dans trois expériences, nous avons obtenu 13, 25 et 32 p. 100 de fraction neutre, ce qui montre bien que la dégradation varie nettement avec les conditions expérimentales.

Nous n'avons pas réussi à extraire de produit cristallisé des fractions neutres et acides, ni à obtenir des dérivés caractéristiques définis.

Dégradation par le réactif de Liebermann-Burchard à chaud. Anhydride $C_9H_{10}O_3$. — En ajoutant lentement 10 cm³ de SO_4H_2 concentré à une suspension de 1 g de corps 280 dans 100 cm³ d'anhydride acétique bouillant, on obtient une solution brune qu'on verse sur l'eau après refroidissement et extrait au dichloréthane. Après lavages à l'eau, puis évaporation du solvant, le résidu huileux est extrait par 250 cm³ d'éther de pétrole qu'on chromatographie ensuite directement sur alumine. Par élution avec le même solvant, on obtient 102 mg de fines aiguilles incolores, F. 57°-57°5, jaunissant à la lumière, très solubles dans l'eau et les solvants organiques, sauf l'éther de pétrole.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,16 ; H, 6,07. — Calc. : C, 65,06 ; H, 6,02.

Poids moléculaire. — Par cryoscopie dans l'exaltone (F. 65°6) pour éviter la décomposition par chauffage qui se produisait avec le

camphre, nous avons trouvé P. M. = 180, alors que $C_9H_{10}O_3$ exige 166.

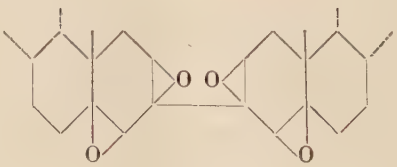
La substance ne possède pas de maximum d'absorption au-dessus de 250 mμ et ne décolore pas une solution de brome dans CCl_4, ni une solution de MnO_4K dans l'acétone, ce qui indique l'absence de double liaison réactive. Elle ne possède pas de propriétés acides, mais est saponifiée lentement à froid en solution aqueuse par la soude N/10. La consommation de soude est de 2 mol. pour une formule $C_9H_{10}O_3$, ce qui correspondrait à un anhydride d'acide, bien que l'ébullition de la solution aqueuse pendant 6 heures ne libère quo 15 p. 100 d'acidité totale.

Nous ne nous sommes pas attardés sur ce composé, car nous l'avons obtenu également dans le même traitement du cholestérol, de l'ergostérol et de la vitamine D_2. La structure n'aurait donc pu nous apporter de renseignement précis sur celle du corps 280.

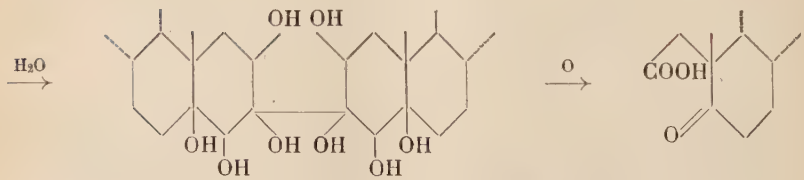
2° Oxydation perbenzoïque

Les tentatives classiques par le permanganate de potassium ou l'acide chromique ayant échoué en raison de l'insolubilité de la substance à attaquer, nous avons songé à utiliser l'oxydation perbenzoïque qui nous avait permis de déterminer le nombre de doubles liaisons, comme étape intermédiaire de la dégradation.

Selon notre hypothèse de structure, le corps 280 devait nous conduire à un tétraépoxyde (XVI). Celui-ci aurait pu ensuite être transformé par hydrolyse en un polyalcool (XVII) de solubilité suffisamment accrue pour permettre l'oxydation ultérieure, suivant les modes classiques, en un cétoacide (V).



XVI



XVII V

En opérant d'abord à — 8°, nous avons observé après 18 heures une consommation, qui reste ensuite constante, de 3 atomes d'oxygène par molécule de corps 280, puis après 96 heures à 20°, un nouvel atome d'oxygène est fixé.

Le produit de réaction se révèle malheureusement très hétérogène, les 2/3 environ étant solubles dans l'acétone à froid et le reste précipitant sous forme d'un solide blanc amorphe, à point de fusion peu net, variant entre 190° et 230°.

Fraction soluble dans l'acétone. — Elle se présente sous forme d'une résine légèrement jaune, très soluble dans la plupart des solvants organiques, sauf l'alcool et le méthanol. Après des essais infructueux de cristallisation, une chromatographie sur alumine n'a pas permis d'isoler de substance cristallisée, les fractions principales étant éluées par le mélange benzène-éther.

Pensant avoir un mélange d'époxydes partiellement hydrolysés, nous avons tenté de compléter l'hydrolyse. Par traitement à froid pendant 7 jours d'une solution du produit dans le dioxane par SO_4H_2 2N, nous avons encore obtenu une résine qui, par acétylation quantitative suivant Delaby et Sabetay (45), ne fixe que 1,4 CH_3CO — par molécule, alors qu'une hydrolyse totale aurait dû conduire à la fixation de $4CH_3CO$ — par molécule.

Un essai d'hydrolyse dans le dioxane aqueux en tube scellé à 160° pendant 7 jours suivant une méthode utilisée pour l'hydrolyse des époxydes du cholestérol (46) ne fournit qu'un mélange dont la chromatographie sur alumine conduit à des fractions variées apparemment déshydratées, puisqu'elles possèdent une absorption dans l'ultra-violet entre 230 et 260 mμ.

L'hydrolyse alcaline n'a pas conduit à de meilleurs résultats. Nous n'avons donc pu obtenir aucune substance bien définie à partir de cette fraction soluble dans l'acétone dont le chromatogramme apparaît très complexe à l'examen en ultra-violet.

Fraction insoluble dans l'acétone. — a) *Triépoxyde* $C_{54}H_{86}O_3$. — Après des essais infructueux de purification par cristallisations successives dans le dioxane, la chromatographie sur alumine de la solution benzénique du produit brut fournit dans les premières fractions d'élution par le même solvant de belles aiguilles incolores, peu solubles dans la plupart des solvants, sauf le benzène et le chloroforme. Après 3 recristallisations dans le mélange benzène-éther, F. (en capillaire scellé) = 336°-339° (corr.).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,54 ; H, 11,42. — Calc. : C, 82,80 ; H, 11,07.

Poids moléculaire : par cryoscopie dans le camphre (37, 38), P. M. tr. = 824, calc. = 785.

Pouvoir rotatoire : $(\alpha)_D^{23} = +32°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}00383$, $\alpha = +0°25$ sous 2 dm). L'acétylation pyridinique à 70° pendant 1 heure restitue le corps de départ et le spectre infrarouge ne présente aucune bande caractéristique de groupements — OH et — C = O. La substance ne peut donc être qu'un triépoxyde, mais le faible rendement obtenu (5 p. 100 environ) ne nous a pas permis d'en faire une étude structurale plus poussée.

Les autres fractions ne fournissent pas de corps cristallisés bien définis.

b) *Corps* $C_{54}H_{90}O_5$. — Dans une opération, la chromatographie du produit brut insoluble dans l'acétone n'a pas donné le triépoxyde précédent, mais une substance différente, cristallisant en très fines aiguilles incolores, F. = 236° (corr.) avec brusque décomposition.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,15 ; H, 11,08. — Calc. : C, 79,16 ; H, 11,08.

Ce produit pourrait correspondre à l'hydrolyse de deux ponts époxydiques du triépoxyde, mais nous ne l'avons pas retrouvé dans les autres chromatographies et ne l'avons donc pas autrement étudié.

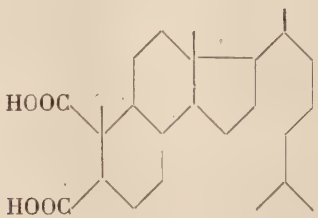
Diacide $C_{25}H_{42}O_4$. — Après lavage à la soude N du produit brut d'oxydation perbenzoïque, acidification, épuisement de l'acide benzoïque à l'eau bouillante, on obtient un résidu solide qui se présente après recristallisations dans le mélange benzène + éther de pétrole sous forme de paillettes incolores, brillantes, F. 201°-202° (corr.). Rend. : 3 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,33 ; H, 10,49 ; O, 15,82. — Calc. : C, 73,85 ; H, 10,41 ; O, 15,74.

Poids moléculaire : par cryoscopie dans le camphre, P. M. tr. : 404, calc. : 406.

Pouvoir rotatoire : $(\alpha)_D^{20} = +40°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}0025$, $\alpha = +0°20$ sous 2 dm).

La titration par la potasse alcoolique met en évidence deux fonctions acides. Une structure possible de ce diacide serait la suivante :



mais nous n'avons pu vérifier cette hypothèse, ce diacide n'étant pas encore décrit parmi les produits de dégradation des stérols.

La fixation de trois atomes d'oxygène seulement à basse température et l'isolement du triépoxyde en faible rendement après absorption d'un quatrième atome d'oxygène à température ordinaire pourrait être attribuée à la présence de trois doubles liaisons et non quatre dans le corps 280, l'oxygène fixé à température ordinaire correspondant alors à une dégradation par le réactif oxydant.

De tels exemples sont toutefois restreints pour les hydrocarbures aux doubles liaisons du type $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = CH_2$ (47) et la consommation d'oxygène reste toujours inférieure à 2 atomes par liaison de ce type. Or, dans le cas du corps 280, la consommation d'oxygène atteint toujours régulièrement quatre atomes par molécule.

Nous avons d'ailleurs effectué un essai d'oxydation perbenzoïque à basse température en limitant la consommation d'oxygène à 3 atomes par molécule.

Le produit de réaction s'est révélé aussi hétérogène que dans les précédentes expériences et le rendement en triépoxyde n'est pas nettement amélioré.

On ne peut donc conclure avec certitude à la présence de trois doubles liaisons seulement dans le corps 280. Il est possible que la fixation d'oxygène sur la quatrième liaison soit gênée par un phénomène d'empêchement stérique.

Dans le cas du corps 312 au contraire, nous avons observé que l'oxydation perbenzoïque à — 8° conduit à la fixation de quatre atomes d'oxygène par molécule.

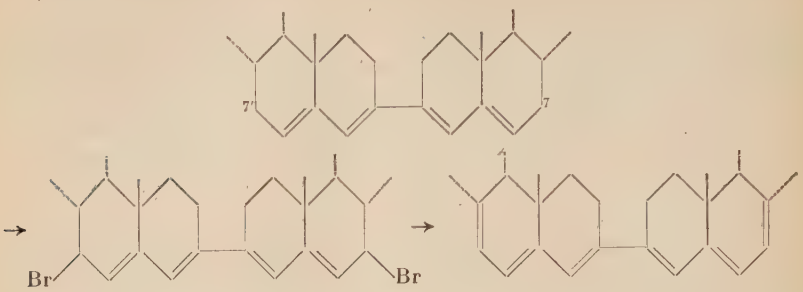
En résumé, l'oxydation perbenzoïque du corps 280 paraît suivre un cours assez anormal et les mauvais rendements en produits définis ne nous ont pas permis d'établir la position des doubles liaisons par leur dégradation ultérieure.

3° Action de la N-bromosuccinimide sur les corps 312 et 280

A) *Action sur le corps 312-3,3'-bicholestahexène-3,5,7,3',5',7' :* $C_{54}H_{82}$. — Dans le but d'apporter une nouvelle vérification à notre hypothèse de structure pour le corps 312, nous avons soumis celui-ci à l'action de la N-bromosuccinimide.

Ziegler (48) a montré l'intérêt de ce réactif qui permet de substituer un atome de brome à un atome d'hydrogène en α d'une double liaison. Dans le 3,3'-bicholestatétrène-3,5,3',5' les seules positions de substitution seront les carbones 7 et 7'. Par élimination ultérieure d'acide

bromhydrique, se formera le 3,3'-bicholestahexène-3,5,7,3',5',7' suivant les réactions :



Selon Woodward (42), l'introduction d'une nouvelle double liaison conjuguée déplace de 30 mμ le maximum d'absorption dans l'ultraviolet et la double substitution en 8 provoque un déplacement supplémentaire de $2 \times 5 = 10$ mμ. On doit donc s'attendre à trouver le maximum d'absorption vers $312 + 2 \times 30 + 2 \times 10 = 392$ mμ.

L'expérience vérifie cette prévision et par conséquent la formule proposée. En effet, lorsqu'on traite une solution benzénique chaude de corps 312 par la quantité théorique de N-bromosuccinimide, on observe l'apparition d'une coloration orangée qui fonce brusquement en même temps qu'apparaissent des fumées blanches d'acide bromhydrique. On ajoute alors un excès de pyridine et porte au reflux quelques minutes. Après lavages et évaporation du solvant, on obtient une résine rouge foncé qui donne dans le mélange benzène-acétate d'éthyle des cristaux orangés. Par recristallisation dans le mélange benzène-alcool ou benzène-acétate d'éthyle, se forment de belles aiguilles orangées, fondant à 235°-236° (corr.).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,91 ; H, 11,51. — Calc. : C, 88,70 ; H, 11,30.

Pouvoir rotatoire. — $(\alpha)_D^{19} = +204°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}0011$, $\alpha = +0{,}45°$, sous 2 dm).

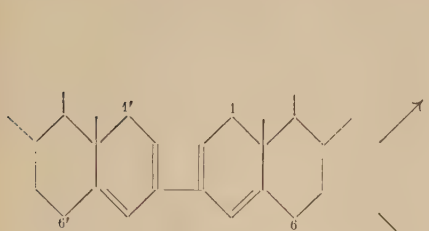
Spectre ultraviolet (voir fig. 3). — La courbe d'absorption présente 2 maxima presque égaux à 385 et 398 mμ. $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (385 mμ) = 459 — $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (398 mμ) = 451, $\log \varepsilon = 4{,}52$.

La chromatographie des eaux-mères de cristallisation donne également le même corps. Le rendement global est voisin de 30 p. 100.

Ces résultats conformes à nos prévisions apportent donc une nouvelle preuve à l'appui de la formule que nous avons proposée pour le corps 312.

B) *Action sur le corps 280.* — En admettant *a priori* pour le

corps 280 la formule (IX), nous voyons apparaître deux possibilités de substitution, soit en 1 et 1′, soit en 6 et 6′.



IX

XVIII

XIX

Si la bromuration s'effectue préférentiellement en 6 et 6′, la débromhydratation conduira à l'hydrocarbure (XVIII) possédant deux systèmes de trois doubles liaisons en conjugaison croisée, dont le maximum d'absorption serait situé aux environs de 305 mμ, comme c'est le cas pour les triènes-2,4,6 dans la série des stéroïdes simples (49).

Si la bromuration s'effectue au contraire en 1 et 1′, la débromhydratation ne peut avoir lieu qu'avec migration des doubles liaisons et donnerait naissance à l'hydrocarbure (XIX) où les 4 doubles liaisons 3, 5, 3′ et 5′ conjuguées en chaîne droite donneraient un maximum d'absorption vers 312 mμ, comme le corps 312 de même système conjugué, les doubles liaisons 2 et 2′ n'entrant pas dans la conjugaison internucléaire.

En fait, l'action de la N-bromosuccinimide conduit à un mélange complexe dont nous avons pu isoler 4 corps cristallisés que nous avons appelés α, β, γ et δ. Ils se forment en proportions variables, suivant les conditions opératoires. Dans CCl_4, avec 2 molécules de réactif par molécule de corps 280, nous avons pu obtenir directement le corps γ par cristallisations répétées et le corps β par chromatographie des eaux-mères. Dans le benzène, avec la même quantité de réactif, on obtient le corps β par cristallisation et les 3 autres par chromatographie et cristallisation fractionnée.

La purification est très laborieuse et ne laisse que de très petites quantités de substance. L'analyse et le test de Beilstein ont révélé dans les corps β, γ et δ la présence de traces d'halogène que nous n'avons pu éliminer. Il ne nous est donc pas possible de leur attribuer une formule précise.

Corps α, $C_{34}H_{46}$. — On l'obtient par action de 1 g de N-bromosuccinimide à 99,3 p. 100 sur une solution de 2 g de corps 280 dans

250 cm³ de benzène anhydre. On ajoute 5 cm³ de pyridine aussitôt après le virage au rouge et porte au reflux 30 minutes. Après lavages à l'eau, à ClH dilué, au bicarbonate et séchage, la solution benzénique est concentrée sous vide. Le corps β qui cristallise est séparé par filtration et les liqueurs-mères sont chromatographiées sur alumine. L'élution par le mélange éther de pétrole-benzène (9 : 1) donne trois fractions. La première contient du corps γ, qu'on isole après de multiples recristallisations. La seconde est reprise dans l'acétate d'éthyle bouillant. Par refroidissement, se sépare un solide rouge-orangé dont la recristallisation dans le mélange benzène-acétate d'éthyle fournit le corps δ. Par évaporation des liqueurs-mères et recristallisations successives du résidu, on obtient 40 mg environ de corps α, paillettes incolores, F. = 210°-212° (corr.).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 87,88 ; H, 11,87. — Calc. : C, 88,21 ; H, 11,79.

Poids moléculaire. — Par cryoscopie dans le camphre, P. M. tr. = 667, calc. = 734.

Pouvoir rotatoire. — $(\alpha)_D^{20°} = +53°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}0038$, $\alpha = +0°40$ sous 2 dm).

Spectre ultraviolet (voir fig. 3). — La solution dans le cyclohexane présente une absorption croissante vers les courtes longueurs d'onde avec un maximum à 240 mμ. $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (240 mμ) = 141, log ε = 4,01.

La substance apparaît donc comme un produit d'isomérisation du corps 280 et le spectre correspond à la conjugaison de deux doubles liaisons dans deux cycles différents.

Corps β. — Après six recristallisations dans le benzène, on obtient 80 mg environ de fers de lance (exactement comme le corps 280), mais de couleur jaune, F. = 285°-290° (corr.) après rétraction dès 245°. Le test de Beilstein révélant encore la présence d'halogène, nous n'avons pas fait analyser la substance.

Pouvoir rotatoire. — $(\alpha)_D^{20°} = 0$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}0103$).

Spectre ultraviolet (voir fig. 3). — La solution dans le cyclohexane présente 5 maxima d'absorption à 243, 248, 315, 328 et 375 mμ, avec inflexion à 345 mμ. $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (243 mμ) = 248 — $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (248 mμ) = 244 — $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (315 mμ) = 140 — $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (328 mμ) = 150.

L'inflexion à 345 mμ et le maximum à 375 mμ sont probablement dus à la présence de traces de corps γ et δ.

Corps γ. — On l'obtient directement par cristallisation de la partie insoluble dans l'éther du produit brut de réaction de 0,52 g de N-bromosuccinimide sur une solution de 1 g de corps 280 dans 100 cm³ de CCl_4. Après cinq recristallisations dans le mélange benzène + acétate d'éthyle il reste 20 mg environ de cristaux jaunes en

fer de lance (comme le corps 28o), F. = 266°-268° (corr.) après rétractation dès 225°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 86,07 ; H, 11,37. — Traces d'halogène.

Pouvoir rotatoire. — $(\alpha)_D^{20°} = +83°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}0009$, $\alpha = +0{,}15°$ sous 2 dm).

Spectre ultraviolet (voir fig. 3). — La solution dans $CHCl_3$ présente 2 maxima d'absorption à 338 et 352 mμ. $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (338 mμ) = 400 — $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (352 mμ) = 414.

Corps δ (3,3'-bicholestahexène-3,5,7,3',5',7' ?). — Après recristallisation, il se présente sous forme d'aiguilles jaune-orangé. F. = 236°-238° (corr.) après rétraction vers 225°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 85,85 ; H, 10.99. — Traces d'halogène.

Pouvoir rotatoire. — $(\alpha)_D^{20°} = +191°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}00117$, $\alpha = +0{,}45°$ sous 2 dm).

Spectre ultraviolet (voir fig. 3). — La solution chloroformique présente 2 maxima situés à 378 et 398 mμ. $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (378 mμ) = 433 — $E_{1\,cm}^{1\,p.\,100}$ (398 mμ) = 421.

Le point de fusion du mélange avec le 3,3'-bicholestahexène-3,5,7, 3',5',7' n'est pas abaissé.

Les caractéristiques spectrales des substances obtenues dans la réaction n'étant pas en accord avec nos prévisions basées sur un structure de bicholestatétrène-2,4,2',4' du corps 28o, nous avons songé à la suite de l'isolement d'un triépoxyde dans l'oxydation perbenzoïque à une formule (XX) à trois doubles liaisons, susceptible de rendre compte des résulats de l'action de la N-bromosuccinimide.

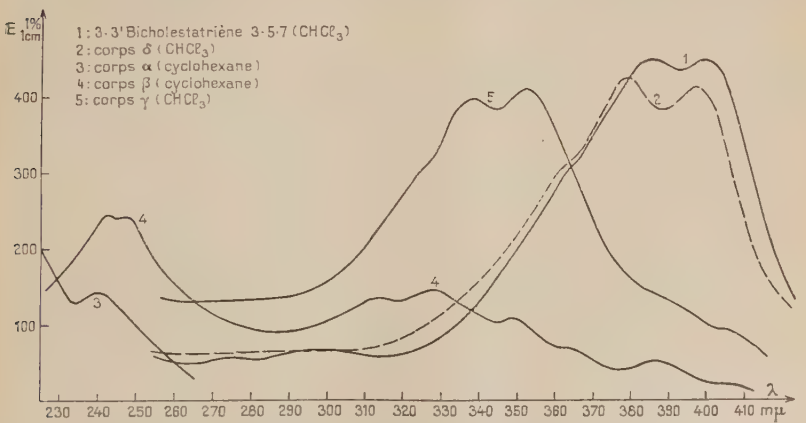
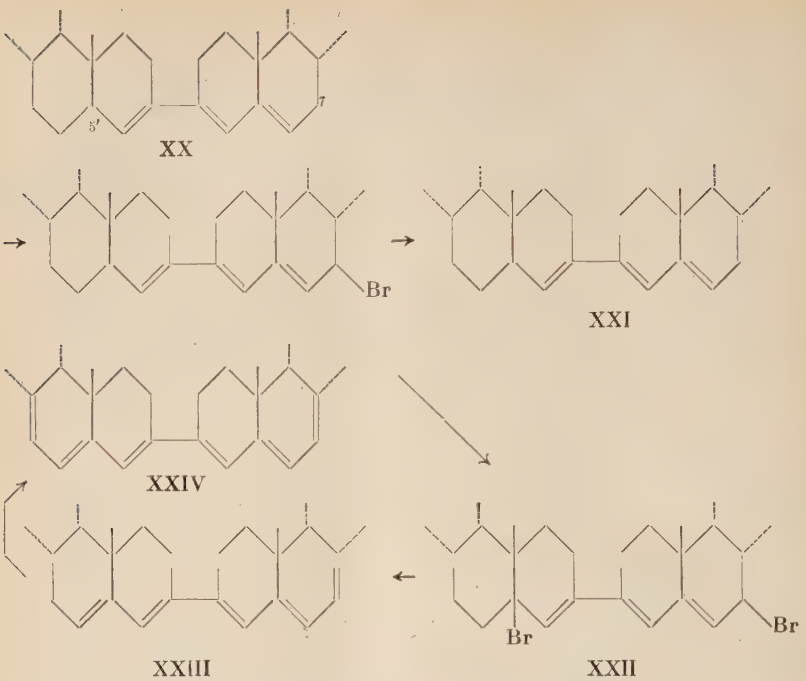


Fig. 3. — Spectres ultraviolets des produits de réaction de la N-bromosuccinimide sur les corps 28o et 312.



Dans cette formule, la position 7 serait le siège de la première substitution avec débromhydratation ultérieure en un corps (XXI) dont le système conjugué correspondrait à une absorption probable aux environs de 280 + 40 = 320 mμ, puisque le passage du corps 312 au corps (XXIV) provoque un déplacement du maximum d'absorption d'environ 80 mμ pour deux doubles liaisons introduites en 7 et 7'. Cette bromuration préférentielle en 7 peut se concevoir assez bien, car dans la série des stéroïdes simples, la réactivité en 7 est considérablement accrue par la présence d'une double liaison en 5-6 et *a fortiori* de deux doubles liaisons en 3-4 et 5-6.

La seconde substitution, se produisant à l'autre extrémité du système conjugué en 5', conduirait au dibromure (XXII) et, après débromhydratation, au corps (XXIII) dont le maximum d'absorption devrait se situer vers 350 mμ, l'introduction ou bien de la double liaison 5'-6' par rapport au corps précédent provoquant un déplacement de 30 mμ, ou de la double liaison 7-8 par rapport au corps 312 provoquant un déplacement de 40 mμ.

Ce corps pourrait donner lieu avec facilité à une substitution en 7', conduisant après débromhydratation au corps (XXIV), déjà obtenu à partir du corps 312. Suivant ce schéma de réaction, les corps (XXI),

(XXIII), (XXIV) correspondraient respectivement aux hydrocarbures β, γ et δ obtenus expérimentalement.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons soumis le corps 280 à l'action de la N-bromosuccinimide en variant les proportions de réactif.

Pour une molécule de réactif par molécule de corps 280, le produit brut de réaction présente un spectre ultraviolet avec maximum à 335 mμ et inflexions à 320 et 350 mμ. L'absorption au delà de 370 mμ est très faible. Pour deux molécules de réactif par molécule de corps 280, le produit brut de réaction présente un spectre ultraviolet avec maximum principal à 360 mμ et deux maxima secondaires à 343 et 380 mμ et inflexion à 325 mμ. Pour trois molécules de réactif par molécule de corps 280, le spectre ultraviolet du produit brut présente une absorption presque uniforme de 250 à 380 mμ, avec un maximum à 360 mμ.

On voit donc que l'accroissement de la proportion de réactif se traduit par un accroissement de la proportion du corps γ et du corps δ, ce qui est bien en accord avec notre schéma de réactions.

Quant au corps α, sa formation peut se concevoir aussi bien à partir de la formule (IX) par migration des doubles liaisons 4-5 et 4′-5′ en 5-6 et 5′-6′ par exemple, qu'à partir de la formule (XX) par migration d'une des doubles liaisons, puisque le spectre de ce corps α correspond à celui d'un diène hétéroannulaire. Remarquons au passage que la formation du corps δ pourrait aussi s'expliquer à partir de la formule (IX) par réarrangement sous l'influence de l'acide bromhydrique des doubles liaisons de la formule (XVIII).

4° Identification avec l'α-cholestérylène. Conclusion

Lorsque nous avons eu connaissance du travail d'Owades et Sobel (35) sur l'α-cholestérylène, nous avons été frappé de la parfaite ressemblance entre le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de cette substance et celui du corps 280. Le maximum principal est toutefois situé à 275 mμ, mais le solvant utilisé n'est pas mentionné. Or notre corps 280 qui présente un maximum à 280 mμ dans le chloroforme voit ce maximum décalé à 275 mμ dans l'éther.

Le pouvoir rotatoire qui est $(\alpha)_D = -26°$ pour l'α-cholestérylène (température non mentionnée) est $(\alpha)^{17°}_{578\ m\mu} = -41°$ pour le corps 280, ce qui ne représente pas une différence très considérable.

Le point de fusion donné pour l'α-cholestérylène est F. = 290°-300° (avec décomposition) tandis qu'il est de 395° pour le corps 280, mais nous avons déjà vu que le point de fusion n'avait de sens que s'il était pris en capillaire scellé, afin d'éviter la décomposition.

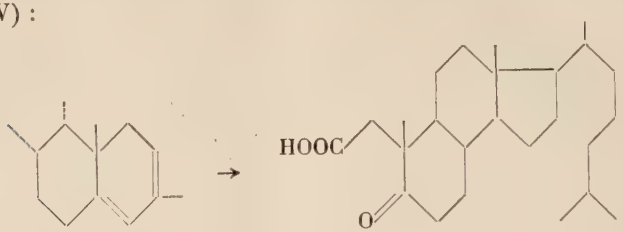
Nous avons donc effectué la préparation de l'α-cholestérylène par attaque du cholestérol par l'acide sulfurique à 80 p. 100 et vérifié que

les cristaux obtenus étaient identiques au corps 280, le point de fusion mélangée n'étant pas abaissé. De plus, nous avons préparé, à partir du corps 280, le tétrabromure et le dérivé de double addition maléique suivant les techniques décrites par Owades et Sobel. Nous avons obtenu pour le bromure F. = 130°-134° après ramollissement et brunissement à partir de 126°, au lieu de F. = 130°-132° (avec décomposition) et pour le produit de double addition maléique F. = 258°-260° avec brusque décomposition, au lieu de F. = 268°-273°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,09; H, 10,24. — Calc. : C, 79,95 H, 9,74. Owades et Sobel trouvent C, 80,63 et H, 10,34.

Nous pouvons en conclure que le corps 280 et l'α-cholestérylène de Zwenger (31) *ne sont qu'une seule et même substance*, et utiliser les résultats obtenus par Owades et Sobel pour la détermination de sa constitution.

Ces auteurs ont pu isoler, après traitement du produit brut d'ozonisation par l'eau oxygénée un céto-acide $C_{25}H_{42}O_3$ de formule probable (V) :



V

dont la formation s'expliquerait facilement à partir d'un système de doubles liaisons 2,4.

D'autre part, la double addition maléique dans le xylène au reflux indique la présence de deux tels systèmes.

Sur la base de ces résultats, Owades et Sobel ont conclu pour l'α-cholestérylène à la formule du 3-6′ bicholestatétrène-2,4,2′,4′ (VI).

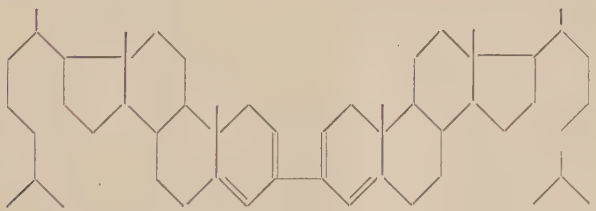
Nos résultats d'hydrogénation nous permettent de la rejeter puisque nous avons établi la position 3,3′ de la liaison entre les noyaux stéroliques. Nous sommes alors tout naturellement conduit à proposer la formule qui fut notre hypothèse initiale de travail, c'est-à-dire celle du 3,3′-bicholestatétrène-2,4,2′,4′ (IX) qui rend compte aussi bien de nos propres résultats que de ceux des auteurs américains. Cette formule appelle toutefois certaines réserves :

a) dans la série des stéroïdes simples, les diènes-2,4 possèdent dans l'ultraviolet un coefficient d'absorption moléculaire ε = 6 300. En admettant l'additivité des effets des deux chromophores, nous aurions pour la formule (IX) ε = 12 000, alors que nous trouvons ε = 30 800 et Owades et Sobel ε = 40 000.

Il est toutefois possible que le voisinage des deux chromophores provoque une exaltation de l'absorption. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature des exemples susceptibles de nous éclairer sur ce point;

b) les quatre doubles liaisons ont la même structure tertiaire-secondaire et, par suite, la même réactivité, ce qui ne justifie pas la fixation de trois atomes d'oxygène seulement dans l'oxydation perbenzoïque à basse température. Un empêchement stérique éventuel entre les doubles liaisons 2 et 2′ devrait se retrouver également pour les doubles liaisons 3 et 3′ dans le corps 312, ce qui n'est pas le cas puisque ce corps fixe 4 atomes d'oxygène à basse température. La formule (XX) que nous avaient suggérée les résultats de l'oxydation perbenzoïque et de l'action de la N-bromosuccinimide répondrait également bien du fort coefficient d'absorption moléculaire mais nullement de la formation du céto-acide (V) par ozonolyse, ni de celle d'un dérivé de double addition maléique.

En conclusion de cette étude de la structure du corps 280 (ou α-cholestérylène), nous adopterons donc pour celui-ci la formule du 3,3′-bicholestatétrène-2,4,2′,4′ (IX) :



IX

sous les réserves que nous avons précédemment énoncées.

CHAPITRE IV

ACTIVATION ANTIRACHITIQUE DU CORPS 280

Isolement de l' « éther-oxyde de tachystéryle ».

Selon Yoder (21), le cholestérol, soumis à l'action prolongée du réactif de Liebermann-Burchard à chaud, présente une activité antirachitique. Dans le but d'étudier cette réaction, nous avons ajouté à une solution de 1,27 g de cholestérol dans 20 cm³ d'acide acétique, 1,27 g d'anhydride acétique et 1 g de SO_4H_2 pur. La réaction colorée

se développe très rapidement, la teinte de la solution passant du violet au bleu, puis au vert foncé. On porte à l'étuve à 85° pendant 3 heures. Le mélange présente alors une teinte vert noir et, au fond du récipient, était déposée une boue noirâtre.

Par filtration et lavage à l'acide acétique bouillant, puis au dichloréthane, le produit sur filtre se présente sous forme de petits cristaux très fins, légèrement jaunâtres. Après purification par chromatographie sur alumine, nous avons obtenu 107 mg de cristaux blancs presque insolubles dans la plupart des solvants, sauf dans le benzène et le chloroforme à chaud.

Le point de fusion en tube capillaire ouvert est très mal défini. En chauffant lentement, on observait un ramollissement vers 210°, puis un brunissement progressif jusqu'à 250° et vers 280° le produit se présentait sous forme d'une gomme rougeâtre sur les parois du tube capillaire. En tube capillaire fermé, l'aspect des cristaux ne changeait pas et on n'observait pas de fusion, même à 360°.

Le spectre ultraviolet en solution chloroformique présentait un maximum à 290 mμ avec deux épaulements à 280-286 mμ et 305-310 mμ, et rappelait de façon frappante le spectre du tachystérol que nous avions précédemment obtenu en soumettant le calciférol à l'action d'un mélange dichloréthane-chlorure d'acétyle (51).

Poids moléculaire. — Par cryoscopie dans le camphre, = 705.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 86,80 et 86,82 ; H, 11,94 et 11,84.

Ces résultats combinés avec le spectre ultraviolet et les analogies de solubilité avec l'éther-oxyde de cholestéryle nous conduisirent à considérer notre produit comme l'éther-oxyde de tachystéryle, $C_{54}H_{86}O$, P. M. : 750, C p. 100 : 86,33 ; H p. 100 : 11,54.

Transformation en produit antirachitique.

En collaboration avec Y. Raoul, P. Meunier, A. Guerillot-Vinet et N. Le Boulch (51), nous avons montré que le calciférol en solution dichloréthanique subissait sous l'influence de traces de chlorure d'acétyle une transformation complète de son spectre ultraviolet, celui-ci prenant la forme de celui du tachystérol avec maximum à 292 mμ ($E^{1\,p.\,100}_{1\,cm} = 630$) au lieu de 265 mμ ($E^{1\,p.\,100}_{1\,cm} = 450$) pour le calciférol, tandis que le pouvoir rotatoire passe de + 40° à — 70°. L'évaporation de la solution donne une résine incristallisable. Lorsqu'on prépare l'ester 3,5-dinitro-4 méthylbenzoïque de cette résine en solution pyridinique, on obtient un produit bien cristallisé de point de fusion F. : 124-125°, qui, par saponification dans la potasse méthanoli-

que, donne des cristaux identiques à la vitamine D_2 de départ tant au point de vue activité biologique qu'au point de vue physico-chimique.

Cette réaction réversible est également observable directement par examen spectrographique de l'absorption ultraviolette d'une solution dichloréthanique de vitamine D_2. L'addition de chlorure d'acétyle provoque le déplacement progressif du spectre vers le type tachystérol : l'addition d'alcool à ce stade ramène le spectre au type calciférol et le produit récupéré présente bien les propriétés du calciférol de départ. A la suite de ces observations, nous avons donc eu l'idée de tenter la coupure de notre « éther-oxyde de tachystéryle » dans le but de passer au tachystérol et de là à la vitamine D_3.

Nous avons tout d'abord été considérablement gêné par deux faits :

1° le manque de solubilité de la substance,

2° le peu de produit dont nous disposions : moins de 100 mg, car malgré de nombreuses tentatives de reproduction de sa préparation, nous n'avions pas réussi à le retrouver.

Nous avons ainsi été conduit à opérer sur de très petites quantités de substance : 2 à 5 mg dans chaque expérience et des volumes relativement importants de solvant ; les phénomènes de transformation ont été suivis par examen du spectre ultraviolet.

On sait que les éthers-oxydes sont des corps très stables en milieu neutre et même en milieu alcalin, qui ne peuvent être décomposés que par les acides forts, en particulier les hydracides halogénés. L'acide iodhydrique est, à cet égard, le plus efficace.

Nous avons donc commencé par examiner l'action de l'acide iodhydrique sur notre produit. On utilise en général une solution dans l'acide acétique, mais l'insolubilité de l'éther-oxyde dans ce solvant nous conduisit à réaliser la réaction au sein d'un mélange à parties égales de dichloréthane et d'acide acétique.

Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas obtenu des variations spectrales correspondant à notre attente et nous avons abandonné cette méthode en constatant que la vitamine D_3 était détruite dans ces conditions réactionnelles.

Des conditions douces semblant donc être requises pour la réussite de cette réaction de coupure, nous avons songé à traiter le produit par le simple mélange dichloréthane-acide acétique au reflux et nous avons pu constater ainsi un déplacement du maximum d'absorption vers 270 mμ. Après évaporation du solvant et reprise du résidu dans l'alcool, le spectre présentait un maximum à 265 mμ.

Estimant avoir atteint notre but en passant de l'éther-oxyde de tachystéryle à la vitamine D_3, nous avons envoyé le produit réactionnel aux essais biologiques qui ont révélé une activité antirachitique assez importante : 300 000 unités internationales par gramme.

Ne disposant pas de quantités suffisantes d'« éther-oxyde » pour faire une analyse plus approfondie de la réaction et tenter d'identifier le produit antirachitique, nous fûmes contraint momentanément d'abandonner la question.

Transformation du corps 280 en produit antirachitique.

Ce n'est que plus tard, dans l'étude des produits de la réaction de Salkowski, que nous avons constaté qu'un mélange de corps 280 et de faibles quantités de corps 312 fournissait un spectre tout à fait semblable à celui de notre ancien « éther-oxyde de tachystéryle ». Nous avons alors soumis le peu de substance qui nous restait à une série de cristallisations dans le benzène et nous avons pu finalement obtenir quelques cristaux identiques au corps 280. Nous avons alors immédiatement songé à essayer sur ce dernier la transformation en produit antirachitique.

Effectivement, le traitement du corps 280 par le mélange dichloréthane-acide acétique nous a conduit au même phénomène : passage à une solution alcoolique antirachitique présentant un spectre avec maximum plus ou moins bien marqué à 265 mμ.

Toutefois, l'hypothèse de coupure de l'éther-oxyde qui nous avait initialement conduit à cette méthode ne peut évidemment pas s'appliquer au corps 280 qui est un hydrocarbure. Aussi le mécanisme de cette réaction nous est-il encore inconnu. On peut toutefois penser que le produit actif, étant soluble dans l'alcool, doit être un produit oxygéné, ce qui supposerait une oxydation dans le cours de la réaction.

Depuis, nous avons pu montrer, en collaboration avec Y. Raoul, N. Le Boulch, P. Meunier et A. Guerillot-Vinet (52) que la chromatographie sur alumine de ce produit brut dans le tétrachlorure de carbone conduit, dans la fraction d'élution par l'éther, à une substance présentant un maximum d'absorption à 255 mμ (dans l'éther) ; cette substance, soumise à l'action de la potasse méthanolique à 5 p. 100 au reflux pendant 1 min, fournit, après addition d'eau, extraction à l'éther, puis acidification, un produit très actif d'où l'on tire, par chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole, un corps dans la fraction d'élution par le mélange éther de pétrole-éther (9 : 1) cristallisant en arborescences incolores, fondant à 244° (corr.) et d'une activité antirachitique comparable à celle des vitamines D_2 et D_3.

Nous n'entrerons pas dans le détail de ces travaux qui sortent du cadre de cette thèse, mais leurs résultats justifient l'importance que nous avons accordée aux substances isolées de la réaction de Salkowski.

Le produit brut de réaction n'était qu'un premier pas vers l'isole-

ment ultérieur du corps actif, mais représentait déjà un progrès considérable par rapport aux travaux antérieurs, le maximum d'activité des produits obtenus auparavant par voie chimique ne dépassant pas 3 000 unités internationales par gramme.

CONCLUSIONS

Dans le cadre de recherches plus générales sur les composés antirachitiques produits par traitement purement chimique du cholestérol, nous avons été amené à étudier pour la première fois les produits de la réaction de Salkowski dans laquelle le cholestérol en solution chloroformique est soumis à l'action de l'acide sulfurique concentré.

1° Nous avons isolé deux de ces produits de réaction, caractérisés par leur extrême insolubilité, leurs points de fusion très élevés et leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet, en raison desquels nous les avons provisoirement nommés corps 280 et 312. Ils sont obtenus avec des rendements respectifs de 15 et 3 p. 100.

2° Les propriétés physiques et chimiques du corps 312 nous ont permis de l'identifier au produit de déshydratation du pinacol de la Δ_4-cholesténone-3, obtenu par Windaus (39) et Butenandt et Poschmann (40) par des voies très différentes. La coupure quantitative du pinacol en cholesténone par le tétracétate de plomb nous a permis d'établir sans ambigüité sa structure, et des considérations spectrales nous ont conduit à attribuer au corps 312 la formule du 3,3'-bicholestatétrène-3,5,3',5', $C_{54}H_{86}$.

Cette structure est confirmée par l'action sur le corps 312 de la N-bromosuccinimide qui donne naissance à un hydrocarbure dont les propriétés correspondent parfaitement à celles du 3,3'-bicholestahexène-3,5,7,3',5',7', $C_{54}H_{82}$ attendu.

3° Le corps 280, $C_{54}H_{86}$, est un isomère du corps 312. La titration perbenzoïque à température ordinaire révèle quatre doubles liaisons. La déshydrogénation sur charbon palladié ou sur sélénium permet de conclure à la conservation du squelette stérolique et l'analogie spectrale des produits de déshydrogénation des corps 280 et 312 suggère l'identité de leurs squelettes carbonés.

Cette identité est définitivement établie par l'hydrogénation catalytique comparée des corps 280 et 312 qui conduit, dans les deux cas, à deux hydrocarbures saturés $C_{54}H_{94}$, dont l'un est identique à un 3.3'-bicholestane, obtenu différemment par Squire (41).

Nous avons ensuite cherché à localiser les doubles liaisons du corps 280. Les oxydations permanganique, chromique et nitrique et l'ozonolyse ne nous ont pas donné de produit défini.

La dégradation par le réactif de Liebermann-Burchard (anhydride

acétique + acide sulfurique) à chaud nous a conduit à une substance $C_9H_{10}O_3$ à propriétés d'anhydride, que fournit également le cholestérol dans les mêmes conditions.

L'oxydation perbenzoïque ne nous a pas permis d'obtenir le tétraépoxyde attendu, mais un mélange complexe dont nous avons pu isoler avec un très mauvais rendement un triépoxyde $C_{54}H_{86}O_3$, un diacide $C_{25}H_{42}O_4$ résultant d'une dégradation par oxydation plus poussée et, exceptionnellement, un produit, probablement d'hydrolyse partielle de l'époxyde, $C_{54}H_{90}O_5$. La trop faible quantité de ces substances n'en a pas permis une étude plus approfondie.

L'action de la N-bromosuccinimide sur le corps 280 donne un mélange complexe dont nous avons pu isoler quatre hydrocarbures :

— un isomère $C_{54}H_{86}$ du corps 280, dans lequel le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (maximum à 240 mμ) permet de déceler deux doubles liaisons conjuguées hétéroannulaires,

— trois hydrocarbures colorés possédant des spectres d'absorption dans l'ultraviolet à deux maxima, situés respectivement à 323 et 335 mμ, 338 et 352 mμ, 378 et 398 mμ, et dont le dernier paraît identique au bicholestahexène obtenu à partir du corps 312. La présence de traces d'halogène inséparables ne nous a pas permis de leur attribuer une formule précise.

Enfin, nous avons pu identifier le corps 280 avec l'α-cholestérylène obtenu par Zwenger (31) par action de l'acide sulfurique à 80 p. 100 sur le cholestérol sec, et dont la structure a été récemment étudiée par Owades et Sobel (35). Nos précédents résultats nous ont permis de rejeter la formule du 3′,6-bicholestatétrène-2,4,2′,4′ proposée par ces auteurs pour l'α-cholestérylène et leurs résultats ont confirmé la formule qui fut notre hypothèse de départ, celle du 3,3′-bicholestatétrène-2,4,2′,4′.

4° L'isolement occasionnel, dans la réaction de Liebermann-Burchard du cholestérol, d'un hypothétique « éther-oxyde de tachystéryle » (qui s'est révélé ensuite être un mélange de corps 280 et 312) nous a conduit à la transformation du corps 280 en un produit brut d'activité antirachitique importante (300 000 U. I./g) par simple ébullition dans le mélange dichloréthane-acide acétique (1 : 1). Des travaux récents de Raoul et coll. (52) ont montré qu'on pouvait extraire de ce produit brut un corps d'activité comparable à celle des vitamines D_2 et D_3, susceptible de se combiner aux ions calcium, et de structure encore inconnue.

(Travail effectué au Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole Normale Supérieure et au Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon).

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. F. Hess et M. Weinstock. — *J. Biol. Chem.*, 1924, **62**, 301.
(2) H. Steenbock et A. Black. — *Ibid.*, 1924, **61**, 405.
(3) O. Rosenheim et T. A. Webster. — *Lancet*, 1925, **1**, 1025.
(4) Schenck. — *Naturwissenschaften*, 1937, **25**, 159.
(5) Windaus, Linsert, Luttringhaus et Weidlich. — *Liebigs Ann.*, 1932, **492**, 226.
(6) Windaus et Trautmann. — *Z. Physiol. Chem.*, 1937, **247**, 185.
(7) Wunderlich. — *Ibid.*, 1936, **241**, 116.
(8) Linsert. — *Ibid.*, 1936, **241**, 125.
(9) Windaus, Linsal et Buchholz, cités par Dimroth et Paland. — *Ber. der Chem. Gesells.*, 1939, **72**, 187.
(10) Dimroth et Paland. — *Ber. der Chem. Gesells.*, 1939, **72**, 187.
(11) Haslewood. — *Biochem. J.*, 1939, **35**, 454.
(12) Windaus et Buchholz. — *Ber. der Chem. Gesells.*, 1939, **72**, 597.
(13) Windaus et Buchholz. — *Z. Physiol. Chem.*, 1936, **256**, 273.
(14) Windaus et Rygh. — *Nach. Ges. Wiss. Gottingen, Math. Physik. Klasse*, 1928, **3**, 202.
(15) Bills. — *J. Biol. Chem.*, 1926, **67**, 753.
(16) Yoder. — *Ibid.*, 1936, **116**, 71.
(17) Eck, Thomas et Yoder. — *Ibid.*, 1937, **117**, 655.
(18) Eck et Thomas. — *Ibid.*, 1937, **119**, 621.
(19) — *Ibid.*, 1937, **119**, 631.
(20) — *Ibid.*, 1939, **128**, 257.
(21) Yoder et Thomas. — *Ibid.*, 1949, **178**, 363.
(22) — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2286.
(23) Bills et Mac Donald. — *J. Biol. Chem.*, 1926, **68**, 821.
(24) Friese. — *Ber. der Chem. Gesells.*, 1931, **64**, 2105.
(25) Windaus et Kuhr. — *Liebigs Ann.*, 1937, **532**, 52.
(26) Kawasaki et Yamamura. — *J. Pharmac. Soc. Japan*, 1939, **59**, 144.
(27) Salkowski. — *Z. Physiol. Chem.*, 1908, **57**, 523.
(28) Liebermann. — *Ber. der Chem. Gesells.*, 1885, **18**, 1803.
Burchard. — *Chem. Zentralb.*, 1890 [1], **61**, 25.
(29) Nath, Chakravorty et Chowdhury. — *Nature*, 1946, **157**, 103.
(30) P. Meunier et A. Vinet. — *Chromatographie et Mésomérie*, 1947, 102, Masson et Cie, Paris.
(31) Zwenger. — *Liebigs Ann.*, 1848, **66**, 5.
(32) Mauthner et Suida. — *Monatsh.*, 1896, **17**, 29.
(33) Muller et Page. — *J. Biol. Chem.*, 1933, **101**, 127.
(34) Shiota. — *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.*, 1950, **71**, 541.
(35) Owades et Sobel. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4223.
(36) Windaus, von Werder et Luttringhaus. — *Liebigs Ann.*, 1932, **499**, 188.
(37) Rast. — *Ber. der Chem. Gesells.*, 1922, **55**, 3727.
(38) Meldrum, Saxer et Jones. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2023.
(39) Windaus. — *Ber. der Chem. Gesells.*, 1906, **39**, 518.
(40) Butenandt et Poschmann. — *Ber. der Chem. Gesells.*, 1940, **73**, 893.
(41) Squire. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2586.
(42) Woodward. — *Ibid.*, 1942, **64**, 72.

(43) Dulou, Chopin et Raoul. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951 [5], **18**, 616.
(44) Diels, Gadke et Kording. — *Liebigs Ann.*, 1927, **459**, 1.
(45) Delaby et Sabetay. — *Bull. Soc. Chim.*, 1935 [5], **2**, 1716.
(46) Plattner et Lang. — *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 1872.
(47) Wragg. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952 [5], **19**, 911.
(48) Ziegler et Coll. — *Liebigs Ann.*, 1942, **551**, 80.
(49) L. et M. Fieser. — *Natural products related to phenanthrene*, 1949, 186, 3e Edit., Reinhold Publ. Corp., New-York.
(50) Stavely et Bergmann. — *J. Org. Chem.*, 1937, **1**, 575.
(51) Raoul, Chopin, Meunier, Guerillot-Vinet et Le Boulch. — *C. R. Ac. Sci.*, 1949, **228**, 1064.
(52) Raoul et Coll. — *C. R. Ac. Sci.*, 1952, **235**, 1439.
(53) Inhoffen. — *Liebigs Ann.*, 1932, **494**, 122.

RÉACTIONS DE CONDENSATION DU CHLORACÉTAMIDE AVEC LES ESTERS β-CÉTONIQUES (*)

Par Jacques CHAMPION

INTRODUCTION

Ce travail constitue une contribution à l'étude des diverses réactions de condensation des esters β-cétoniques, et plus spécialement de la réaction de cétolisation, étude entreprise par H. Gault et ses collaborateurs depuis plusieurs années.

Notre but initial était l'obtention d'aminoesters par application de la réaction fondamentale de condensation d'un amide β-halogéné avec l'énolate de sodium d'un ester β-cétonique, par exemple du chloracétamide avec l'ester acétylacétique sodé. Ces aminoesters présentaient pour nous de l'intérêt du fait qu'ils nous apparaissaient comme susceptibles d'être condensés en polyamides de poids moléculaire élevé, mais cette réaction de condensation étant inséparable d'une réaction simultanée de cyclisation avec formation du noyau succinimidique, nous envisageâmes dès lors l'étude de cet ensemble de réactions et celle des produits formés.

L'objet de ce travail est donc l'étude de la formation du cycle succinimidique par une méthode différente de celles utilisées jusqu'ici et l'étude du comportement de l'acétylsuccinimide obtenu vis-à-vis de certains réactifs.

Le présent travail comprend deux chapitres principaux :

Chapitre premier. — Étude de la condensation chloracétamide-esters β-cétoniques sodés.

A) Condensation du chloracétamide avec l'acétylacétate d'éthyle sodé.

B) Condensation du chloracétamide avec le méthylacétylacétate d'éthyle sodé.

Chapitre II. — Propriétés des composés obtenus.

A) Propriétés physiques de l'acétylsuccinimide.

B) Propriétés chimiques de l'acétylsuccinimide.

C) Hydrogénation de l'ester Δ-2 méthyl-2 pyrrolone-5 carboxylique-3.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris le 20 juin 1952 pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur.

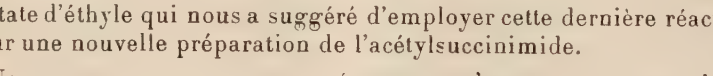
Ann. de Chim., 12e série, t. 9 (Novembre-Décembre 1954).

Pour la préparation de l'acétylsuccinimide, la seule méthode mentionnée dans la littérature est celle de Guareschi (1896) qui consiste à faire réagir l'ammoniaque sur l'acétylsuccinate d'éthyle. En étudiant cette réaction, nous nous sommes aperçu que les divers auteurs l'ayant repris expriment des opinions différentes sur la nature chimique des produits obtenus. Nous avons conclu de notre étude bibliographique d'une part qu'il existe deux possibilités de cyclisation des dérivés de l'acétylsuccinate d'éthyle, et, d'autre part, qu'il est très difficile d'obtenir l'acétylsuccinimide, dans quelques conditions que ce soit, avec de bons rendements.

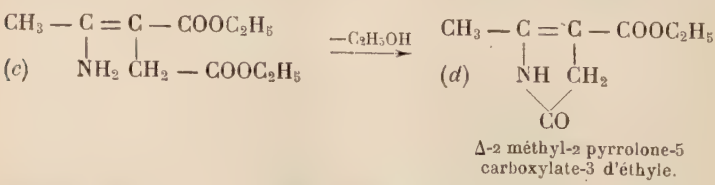
L'objet de nos recherches a été dès lors de préciser les conditions qui orientent la réaction vers l'une ou l'autre cyclisation et d'utiliser ces résultats pour mettre au point une préparation plus simple de l'acétylsuccinimide.

C'est l'étude de la condensation du chloracétamide et de l'acétylacétate d'éthyle qui nous a suggéré d'employer cette dernière réaction pour une nouvelle préparation de l'acétylsuccinimide.

Note bibliographique sur la réaction de l'ammoniaque avec l'acétylsuccinate d'éthyle. — Conrad et Epstein [1], par action du gaz ammoniac sur une solution éthérée d'acétylsuccinate d'éthyle (*a*), ont isolé, les premiers, l'α-aminoéthylidènesuccinate d'éthyle (*b*).



Plus tard, en 1890, Emery [2], lors de recherches entreprises en vue de trouver une préparation générale de γ-lactames non saturés et pour apporter de nouvelles preuves de la constitution des produits formés par l'action de l'ammoniaque sur des composés analogues à l'acétylacétate d'éthyle, obtint ce même α-aminoéthylidènesuccinate d'éthyle par action d'une solution alcoolique saturée d'ammoniaque à 0°. Il montra qu'il est possible de cycliser cet ester en lactame par élimination d'une molécule d'alcool. Dans la formule développée de l'α-aminoéthylidènesuccinate d'éthyle, le groupe imine occupe la position β par rapport à un groupe carboxyle. Emery émit l'hypothèse que la cyclisation a lieu entre le reste imine et le groupe carboxyle en γ :

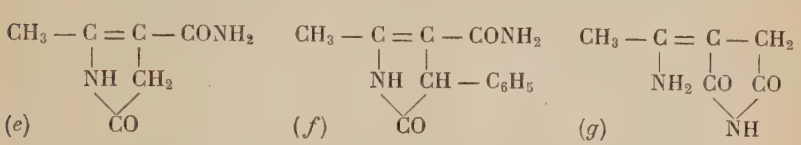


Δ-2 méthyl-2 pyrrolone-5 carboxylate-3 d'éthyle.

[1] Conrad et Epstein, *Ber. d. chem. Gesells.*, **20**, 3058.
[2] Emery, *Ann. der Chem.*, 1891, **13**, 85.

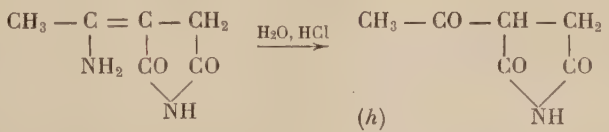
ce que l'expérience lui prouva. Il obtint le composé (*d*) par chauffage de l'α-aminoéthylidènesuccinate d'éthyle au bain d'huile à 145°-150°, jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs d'alcool.

Ruhemann et Hemmy ([3]) reprenant les travaux d'Emery obtinrent, par un contact prolongé de l'acétylsuccinate d'éthyle avec une solution concentrée aqueuse d'ammoniaque à la température ordinaire, l'amide (*e*) correspondant à l'ester obtenu par Emery. Ils confirmaient ainsi le résultat (*f*) que Weltner ([4]) avait acquis, dès 1885, par action d'une solution alcoolique d'ammoniaque à 130°-140° en tubes scellés sur le phénylacétylsuccinate d'éthyle :



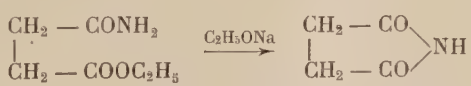
(*e*) (*f*) (*g*)

Enfin Guareschi ([5]) en 1896, le premier, mit en évidence un autre mode de cyclisation. Cet auteur obtint par action d'une solution aqueuse d'ammoniaque ($d = 0{,}914$) l'α-aminoéthylidènesuccinimide (*g*) qui est hydrolysé en présence d'acide chlorhydrique en acétylsuccinimide (*h*) :



(*h*)

Note bibliographique sur la formation du succinimide. — De Mouilpied et Rule ([6]) ont préparé le succinimide en cyclisant le succinamate d'éthyle par élimination d'une molécule d'alcool sous l'action d'éthylate de sodium :



Nous avons observé ce même mode de cyclisation par élimination d'une molécule d'alcool entre une fonction amide et une fonction ester dans l'étude du comportement du monoamide de l'acétylsuccinate d'éthyle en présence aussi d'éthylate de sodium.

([3]) Ruhemann et Hemmy, *J. Chem. Soc.*, **71**, 330.
([4]) Weltner, *Ber. d. chem. Gesells.*, 1885, **18**, 793.
([5]) Guareschi, *Att. R. Acad. Torino*, 1896, **31**, 31/6 (20/6).
([6]) De Moullpied et Rule, *J. chem. Soc.*, **91**, 178.

Note bibliographique. — Bruson (7), en 1946, indiqua une méthode de synthèse qu'il paraît intéressant de signaler ici. Par cyanoéthylation, à l'aide du nitrile acrylique, de différents composés renfermant des hydrogènes mobiles et en présence d'un agent de condensation convenable, cet auteur parvient à préparer le 2-cyanoéthylacétylacétate de méthyle. Il espérait ainsi arriver à une préparation générale d'acides mono- et polycarboxyliques, des amides, des esters, des amines...

$$CH_3 - CO - CH_2 - COOC_2H_5 + CH_2 = CH - CN \rightarrow CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CH_2 - CH_2 - CN}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOC_2H_5$$

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATIONS DU CHLORACÉTAMIDE AVEC QUELQUES ESTERS β-CÉTONIQUES

Condensation du chloracétamide avec l'acétylacétate d'éthyle monosodé.

Nous nous sommes tout d'abord proposé de préparer le monoamide de l'acétylsuccinate d'éthyle :

$$CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CH_2 - CONH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOC_2H_5$$

Les tentatives de Guareschi et de ses prédécesseurs qui utilisaient l'action de l'ammoniaque sur l'acétylsuccinate d'éthyle ayant échoué, nous avons pensé à recourir à la méthode de synthèse qui consiste à condenser des composés C-halogénés avec des esters β-cétoniques, par exemple avec l'ester acétylacétique. Pour étudier la condensation de chloracétamide avec ce dernier ester, nous avons repris le mode opératoire décrit dans les *Organic Syntheses* (8) à propos de la préparation de l'acétylsuccinate d'éthyle :

$$CH_3 - C(=O)Na + Cl - CH_2 - COOC_2H_5 \rightarrow CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CH_2 - COOC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOC_2H_5$$

L'opération est arrêtée lorsque le milieu réactionnel ne présente plus de réaction alcaline au papier de tournesol, c'est-à-dire après

(7) H. A. Bruson, *U.S.* 2 394 962 et *U.S.* 2 386 736.
(8) *Organic Syntheses*, vol. **2**, 1943, 262.

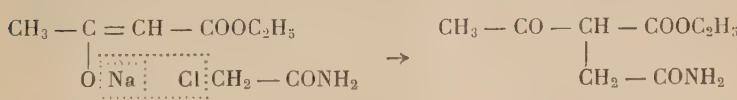
5 à 6 heures de chauffage, Sprankling (9), pour accélérer la vitesse de réaction, travaillait avec le bromacétate d'éthyle. La réaction étant exothermique, il est inutile de chauffer et la quantité calculée de bromure de sodium est séparée en 5 min.

Nous avons répété l'opération décrite précédemment, mais en substituant le chloracétamide au chloracétate d'éthyle. Dès le début de la réaction, un léger dégagement de gaz ammoniac se produit, il se forme un abondant précipité et après 8 heures de chauffage au bain-marie, la solution est encore alcaline. Le fractionnement, puis l'étude des produits de la réaction dont nous rapporterons le détail plus loin, nous ont permis de récupérer à côté du chlorure de sodium, de l'acétylacétate d'éthyle en quantité très appréciable (environ la moitié de la quantité mise en œuvre) et, d'autre part, d'obtenir de l'acétylsuccinimide, du Δ-2, 2-métyl, pyrrolone-5 carboxylate-3 d'éthyle et un peu d'éthoxy-acétamide.

Mais nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation du monoamide de l'acétylsuccinate d'éthyle. Ces résultats nous ont amené à étudier la vitesse de cette réaction et à préciser les conditions d'obtention des deux produits cycliques précités.

Vitesse de réaction. — D'une façon très nette, à la température de 41° et comme le montre la courbe expérimentale, la vitesse de réaction devient pratiquement nulle lorsque les quantités de sodium et de chloracétamide du mélange réactionnel ont diminué de moitié. La vitesse de réaction mesurée semble bien être la vitesse de condensation. Le produit final recueilli est un dérivé sodé de l'acétylsuccinimide. Voici le processus de réaction probable :

1° Condensation du chloracétamide avec l'acétylacétate d'étyle sodé :

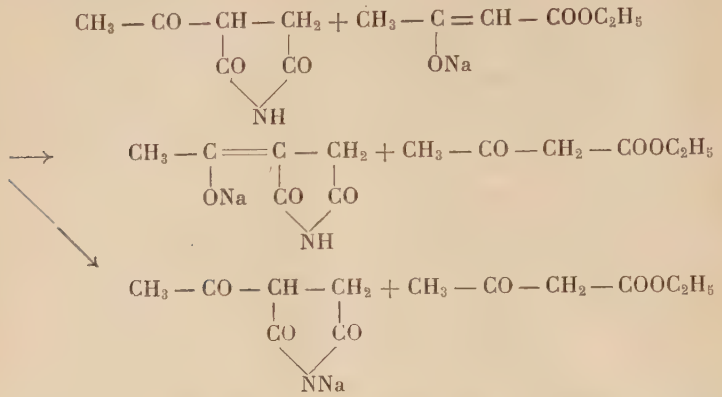


2° Cyclisation du monoamide obtenu, par élimination d'une molécule d'alcool entre le groupe amide et le groupe ester en γ :

3° Echange d'un atome de sodium entre l'acétylacétate d'éthyle sodé et soit la fonction β-cétonique monosubstituée de l'acétylsuccinimide,

(9) Sprankling, *J. chem. Soc.*, **71**, 1165.

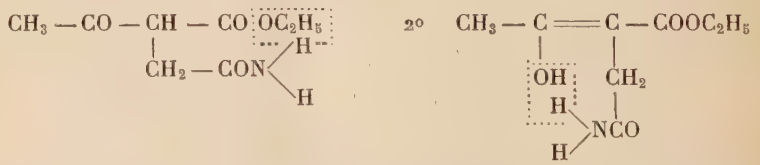
soit la fonction imide, avec formation d'acétylsuccinimide sodé insoluble dans l'alcool :



D'une part, nous n'avons jamais caractérisé le monoamide de l'acétylsuccinate d'éthyle ; d'autre part, la précipitation de l'acétylsuccinimide sodé est immédiate en milieu alcalin. La vitesse de condensation est très faible par rapport aux vitesses des réactions de cyclisation et de formation d'acétylsuccinimide sodé. Ces dernières sont donc prépondérantes et on ne peut pas mettre en évidence la formation du monoamide.

Réaction de cyclisation. — La formule développée du monoamide de l'acétylsuccinate d'éthyle (acétylsuccinamate d'éthyle) comprend une fonction amide qui est d'une part en position γ par rapport à une fonction ester et, d'autre part, en position γ par rapport à une fonction énol, ce qui laisse prévoir la possibilité de deux cyclisations différentes :

1° par élimination d'une molécule d'alcool entre le groupe amide et la fonction ester en γ :



2° par élimination d'une molécule d'eau entre le groupe amide et la fonction énol :

Comme l'expérience nous l'a montré, la première cyclisation est prépondérante à la température du bain-marie, et la seconde à la température ordinaire où elle donne naissance à l'ester Δ-2, méthyl-2 pyrrolone-5 carboxylique-3.

Partie expérimentale.

Etude de la vitesse de réaction de condensation du chloracétamide avec l'acétylacétate d'éthyle sodé.

Une réaction de condensation portant sur un mélange équimoléculaire de chloracétamide et d'acétylacétate d'éthyle monosodé (1/2 mol/g) est étudiée à la température constante de 41° avec une agitation suffisante pour assurer l'homogénéité du mélange. Toutes les demi-heures, une prise d'essai de 5 cm^3 du mélange homogène est prélevée et diluée dans 50 cm^3 d'eau. L'alcalinité de la liqueur est titrée par de l'acide chlorhydrique sensiblement normal en présence de bleu de bromophénol comme indicateur de virage.

Temps (heures) .	0	0,5	1	1,5	2	2,66	3,66	4,8	5,8	26
ClH (cm^3) . . .	9,5	8,1	6,8	6,1	5	4,8	4,7	4,5	4,3	4

L'allure de la courbe indique un ralentissement très net de la vitesse de réaction, correspondant pratiquement à la fin de la condensation : une molécule de chloracétamide pour une molécule d'acétylacétate d'éthyle sodé lorsque la moitié seulement du sodium mis en jeu a été utilisée.

L'état final est donc :

une molécule de chlorure de sodium + une molécule d'acétylsuccinimide sodé + une molécule d'acétylacétate d'éthyle + une molécule de chloracétamide. Nous récupérons donc en fin de réaction une quantité de produits initiaux égale à la moitié des quantités mises en jeu. Pour améliorer le rendement de la réaction, nous avons conclu à la nécessité d'opérer en présence d'une quantité d'acétylacétate d'éthyle sodé double de la quantité stœchiométrique, l'acétylacétate d'éthyle libéré par la réaction étant récupérable.

Préparation de l'acétylsuccinimide. $C_6H_7O_3N$. — Dans un ballon à 3 tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit une solution alcoolique de 2 mol/g d'ester acétylacétique monosodé et une solution alcoolique saturée de chloracétamide (1 mol/g) soigneusement desséché à l'étuve à 90° pendant 6 heures. Un mélange de chlorure de sodium et d'acétylsuccinimide sodé commence à précipiter dès le début de l'opération. On essore, lave à l'alcool absolu et traite par un mélange d'acide chlorhydrique à 25 p. 100 et de glace finement pilée jusqu'à réaction acide. On évapore sous vide la solution

acide, puis on extrait par un mélange alcool-éther jusqu'à ce que la solution éthéroalcoolique ne soit plus colorée par le perchlorure de fer en violet intense. Cette solution éthéroalcoolique est alors évaporée et le résidu (93 g) est distillé sous un vide poussé.

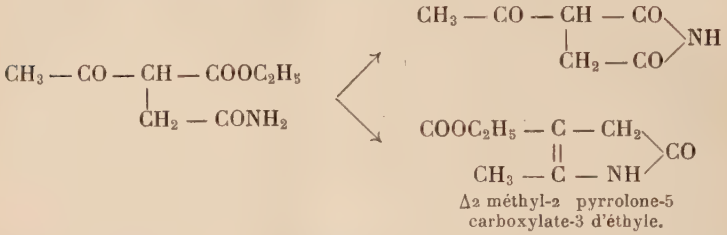
$E^o = 190^o$ Poids = 85 g Rendement = 60 p. 100.

L'acétylsuccinimide est recristallisé dans l'alcool méthylique.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 9,95. — Calc. : 9,93. F : 93°. P. M. (acide acétique) : 142. — Calc. : 141.

Bilan de la réaction. — Le mélange hétérogène obtenu lors de la réaction de condensation a été soumis systématiquement à une suite de séparations.

Le bilan fait ressortir le fait que la réaction de condensation n'est pas uniquement orientée vers la formation d'acétylsuccinimide. Il se produit simultanément une pyrrolone par élimination d'une molécule d'eau entre le groupe amide et la fonction énol :



Δ2 méthyl-2 pyrrolone-5 carboxylate-3 d'éthyle.

D'autre part une petite quantité de chloracétamide se condense avec l'éthylate de sodium qui n'a pas réagi avec l'acétylacétate d'éthyle, pour former de l'éthoxyacétamide :

$$C_2H_5ONa + ClCH_2 - CONH_2 \rightarrow ClNa + CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CONH_2.$$

Préparation du Δ2 méthyl-2 pyrrolone-5 carboxylate-3 d'éthyle. $C_8H_{11}O_3N$. — Le rendement en pyrrolone, faible à la température d'ébullition de l'alcool éthylique, est notablement augmenté (52 p. 100 au lieu de 4 p. 100) si on effectue la condensation à la température ordinaire, c'est-à-dire environ 18°. A cette température, la quantité d'acétylsuccinimide formé est faible (le rendement est de 14 p. 100 au lieu de 60 p. 100) et la réaction de formation de la pyrrolone est prépondérante. Ce fait nous permet de formuler l'hypothèse qu'une diminution de température agit moins sur la cyclisation par élimination d'eau que sur la cyclisation par élimination d'alcool.

Mode opératoire. — Dans un ballon à 3 tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit une solution alcoolique saturée de 2 mol/g d'ester acétylacétique monosodé et une solution alcoo-

lique saturée de chloracétamide (1 mol/g). On homogénéise le mélange par agitation et on l'abandonne pendant quelques jours à la température ordinaire. On évapore l'alcool et traite le résidu par l'eau glacée, puis par de l'acide chlorhydrique à 25 p. 100, jusqu'à réaction acide pour libérer l'ester acétylacétique qui n'a pas réagi et qu'on extrait à l'éther. Le produit de cette condensation se dépose lentement de la solution aqueuse obtenue en longues aiguilles soyeuses fondant à 133° :

Anal. : Calc. p. 100 : N, 8,28. — Tr. : 8,31. P. M. (acide acétique) : 167. — Calc. : 169.

Condensation du chloracétamide et du bromacétamide avec le méthylacétylacétate d'éthyle sodé.

$$CH_3-C(ONa)=C(CH_3)-COOC_2H_5 + ClCH_2-CONH_2.$$

Nous avons cherché à condenser le chloracétamide avec le méthylacétylacétate d'éthyle sodé suivant le mode opératoire déjà utilisé pour l'acétylacétate d'éthyle. Mais les essais à la température d'ébullition de l'alcool ont échoués. Nous avons alors pensé qu'une élévation de température faciliterait la réaction et nous avons effectué de nouveaux essais en utilisant comme solvants le toluène, puis le xylène. Les résultats sont restés négatifs. En 1900, E. E. Blaise ([10]) avait déjà indiqué le rendement insignifiant de la condensation du méthylacétylacétate d'éthyle avec le chloracétate d'éthyle et la difficulté de caractériser le produit de cette condensation. Le bromacétate d'éthyle utilisé ensuite à la place du chloracétate s'était montré plus actif. En nous basant sur ce résultat de E. E. Blaise, nous avons essayé de nouvelles condensations avec le C-bromacétamide malgré les difficultés de préparation qu'il présente.

Essai de condensation. — Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant, on verse 0,2 mol/g (28,8 g) de méthylacétylacétate d'éthyle et 0,2 mol/g d'éthylate de sodium à 10 p. 100. Le méthylacétylacétate d'éthyle sodé précipite. On évapore sous vide le plus possible d'alcool éthylique et le résidu est mis en suspension dans le toluène. On ajoute alors 0,2 mol/g (16 g) de bromacétamide et on porte le mélange à 110° au moyen d'un bain d'huile. On l'y abandonne environ 7 heures, jusqu'à réaction sensiblement neutre au tournesol.

Tous les essais entrepris ont été négatifs. La réaction de condensation a été essayée successivement dans l'alcool éthylique absolu à

([10]) E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, 1900 [3], **23**, 920.

froid et à l'ébullition, dans le toluène et le xylène à l'ébullition. Même après de multiples séparations et fractionnements, nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'un produit de condensation, bien que, chaque fois, une partie du sodium ait réagi et se retrouve sous forme de bromure de sodium. Mais en dehors des produits de départ, nous n'avons séparé que des résines incristallisables et indistillables.

Théoriquement, outre la synthèse directe que nous avons essayée vainement, il existe un autre procédé de préparation des C-alcoylacétylsuccinimides par alcoylation directe de l'acétylsuccinimide. Cette alcoylation serait peut-être réalisable par condensation du chlorure de méthyle avec l'acétylsuccinimide monosodé. Mais la présence du groupe méthyle est plus difficilement décelable que celle du groupe benzyle et c'est pourquoi nous avons effectué l'alcoylation de l'acétylsuccinimide par le chlorure de benzyle. Cette réaction est décrite dans le chapitre des propriétés chimiques de l'acétylsuccinimide.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ACÉTYLSUCCINIMIDE

Point de fusion. — Guareschi avait indiqué, dans son mémoire de 1897, que la fusion de l'acétylsuccinimide a lieu entre 84° et 87°. Nous avons essayé de préciser ce point de fusion :

1° au moyen de tubes capillaires adhérant au réservoir d'un thermomètre plongé dans l'eau. L'élévation de température étant de 1° par minute, nous avons noté la présence d'une phase liquide et d'une phase solide entre 87° et 94° ;

2° sur le bain de mercure, le point de fusion instantané est 93°.

Conclusion : le point de fusion de l'acétylsuccinimide a été par la suite pris sur bain de mercure.

Solubilités. — Les solvants les plus appropriés sont l'alcool méthylique et le dioxanne. L'acétylsuccinimide est également soluble dans l'eau (300 g/litre), l'alcool éthylique (180 g/litre), le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique. Il est très peu soluble dans l'éther et le benzène.

Titrage potentiométrique. — La formule développée de l'acétylsuccinimide semble présenter la possibilité d'existence de deux hydrogènes mobiles, l'un étant celui de la fonction énol β-cétonique, l'autre étant fixé à l'azote imidique. Nous avons cherché à les caractériser par un titrage potentiométrique. Nous avons opéré avec un système électrode de verre-électrode au calomel, dont nous mesurions la force électromotrice à l'aide d'un montage potentiométrique. Nous

avons ainsi titré 25 cm³ d'une solution N/10 d'acétylsuccinimide par une solution de soude environ décinormale exempte de carbonate de sodium.

Voici les résultats obtenus dans des conditions identiques pour l'acétylsuccinimide, l'acétylacétate d'éthyle et le succinimide.

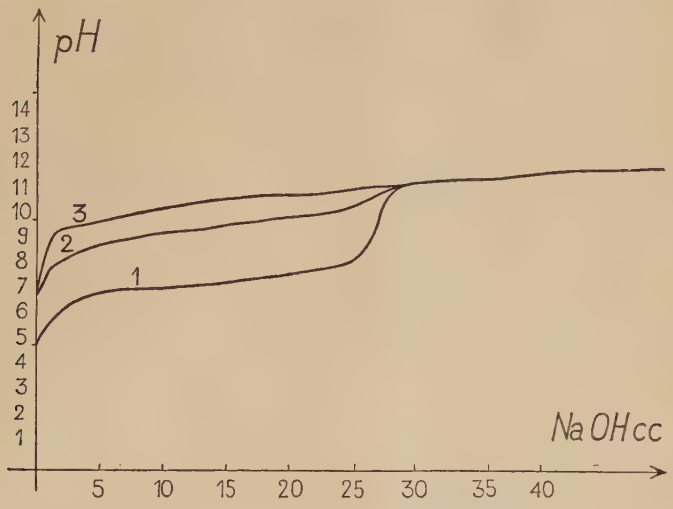


Fig. 1. — Titrage potentiométrique de :

1. Acétylsuccinimide.
2. Succinimide.
3. Acétylacétate d'éthyle.

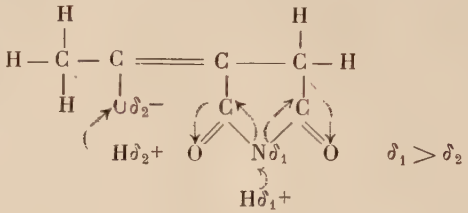
Résultats. — 1° L'examen de la courbe ne révèle qu'un seul point d'équivalence de pH = 7,5. Après addition de 30 cm³ de soude, la solution atteint sensiblement le pH d'une solution qui ne présente plus d'acidité libre, pH que nous avons pu contrôler par le calcul. Donc, même s'il y a une deuxième acidité, nous ne pouvons pas la déceler (cas de la 3e acidité de l'acide phosphorique).

2° Le point d'équivalence du succinimide est pK = 9,65 ([11]) ([12]).

3° Le dosage potentiométrique de l'acétylacétate d'éthyle ne permet pas de déceler son acidité. Celle-ci est effectivement très faible. pK = 10,68 (Eidinoff) ([13]).

([11]) Schwarzenbach et K. Lutz, *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1162, 90.
([12]) Wood, *J. Chem. Soc.*, 1837, 89.
([13]) Eidinoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 2072, 3.

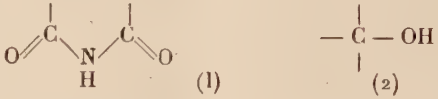
4° Enfin, si on examine la formule électronique de l'acétylsuccinimide, on conçoit très bien que le relâchement de la liaison $N^- — H^+$ soit plus prononcée que celui de la liaison $O^- — H^+$.



Remarque 1. — Les flèches indiquent le sens du déplacement des électrons.

Remarque 2. — δ indique une fraction d'unité de charge. δ peut varier de 0 à 1. δ = 1 indique que la liaison électronique est entièrement ionisée.

Remarque 3. — La polarisation du système (1) est plus accentuée que celle de (2) :



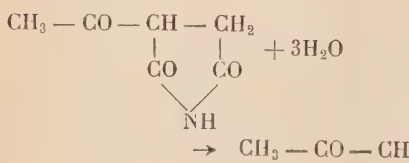
ce qui entraîne l'inégalité de $\delta_1 > \delta_2$.

En conclusion, l'expérience et la théorie s'accordent à démontrer la plus forte acidité de l'hydrogène imidique.

Propriétés chimiques de l'acétylsuccinimide.

Saponification. — Nous avons soumis à la saponification le mélange d'acétylsuccinimide sodé et de chlorure de sodium qui est obtenu directement lors de la réaction de condensation.

Mode opératoire. — 43,7 g de ce mélange à 58 p. 100 d'énolate de sodium sont dissous dans de l'acide chlorhydrique à 50 p. 100 et la solution est portée à l'ébullition pendant 3 heures. Le volume du gaz carbonique dégagé est de 3 320 cm^3 à 18°, soit, dans les conditions normales, de 3 120 cm^3. Si on admet que la réaction de décarboxylation est totale :



le volume de 3 120 cm³ correspond à $\frac{164 \times 3\,120}{22\,400 \times 43{,}7} = 52{,}6$ p. 100 d'énolate de sodium.

Le produit de la décarboxylation est évaporé sous vide jusqu'à siccité puis il est repris par l'eau, évaporé à nouveau jusqu'à disparition de l'acide chlorhydrique dans le distillat, puis extrait par 100 cm³ d'un mélange alcool-éther. Cette solution éthéroalcoolique est évaporée. Le poids du résidu obtenu est de 17 g. Ce résidu est distillé sous 14 mm de mercure. Deux fractions sont recueillies :

1° jusqu'à 115° ; cette fraction pèse 7,5 g ;

2° entre 115° et 150° ; cette seconde fraction pèse 2,5 g.

La deuxième fraction est acide au bicarbonate de potassium ; elle donne une coloration rouge avec le nitroprussiate de sodium et, avec la phénylhydrazine, une phénylhydrazone de F : 104° (au lieu de 108°). Ces caractères lui sont communs avec l'acide lévulique.

Enolates. — La propriété essentielle de l'acétylsuccinimide est de posséder un hydrogène mobile facilement substituable par les métaux et d'autant plus facilement que l'énolate formé est moins soluble dans l'alcool.

1. *Enolate de sodium* préparé au moyen de l'éthylate de sodium. On verse une solution alcoolique d'éthylate de sodium à 10 p. 100 dans une solution alcoolique d'acétylsuccinimide en proportion équimoléculaire. Le mélange réactionnel se prend aussitôt en une masse gélatineuse difficile à essorer.

2. *Enolate de potassium* préparé au moyen d'une solution alcoolique de potasse : on verse une solution alcoolique de potasse dans une solution alcoolique d'acétylsuccinimide en léger excès. Comme précédemment, on observe une prise en masse immédiate. Par évaporation de l'alcool sous vide, on obtient l'acétylsuccinimide potassé sous forme d'une fine poudre blanche.

3. *Dérivé cuprique.* — On mélange par agitation une solution aqueuse d'acétylsuccinimide à une solution aqueuse d'acétate de cuivre. L'énolate de cuivre précipite; sur plaque poreuse, il apparaît sous forme d'une poudre cristalline verte.

4. *Enolate d'amines.* — Les résultats obtenus par H. Gault et M. Suquet ([14]) dans l'étude de l'addition de l'urée et de certaines amines avec des composés β-cétoniques doués de propriétés acides, nous ont incité à essayer d'obtenir de tels composés d'addition. En effet, l'acétylsuccinimide contient un complexe β-cétonique acide susceptible de se combiner aux amines primaires avec formation d'énolates.

([14]) Suquet, *Thèse Paris*, 1953.

En milieu alcoolique anhydre, l'acétylsuccinimide se combine à l'éthylamine et à l'éthanolamine avec dégagement de chaleur. Dès le début de l'opération, les produits d'addition précipitent sous forme de cristaux très fins. Ces corps sont remarquablement stables à la chaleur puisque leur point de fusion est très supérieur à celui de l'acétylsuccinimide. L'eau dissocie au moins partiellement ces composés pour régénérer leurs constituants (ce résultat n'a pu être vérifié que par la coloration violette que présente leur solution aqueuse en présence de chlorure ferrique). On n'a pu séparer par extraction ni l'un ni l'autre des constituants qui sont tous les deux très solubles dans l'eau.

Enolate d'éthylamine : On dissout séparément dans l'alcool l'acétylsuccinimide et l'éthylamine en proportions équimoléculaires. On mélange les deux solutions. La température s'élève alors de 5° à 6° et il se forme rapidement un précipité qui, après recristallisation dans l'alcool, fond à F : 191°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 15,16. — Calc. : 15,05.

— Enolate d'éthanolamine : On opère comme précédemment ; l'élévation de la température est un peu plus forte (10° pour des solutions normales). La précipitation est aussi rapide. F : 237°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 14. — Calc. : 13,8.

Remarque. — La fusion de ce dernier produit est normale à 138° (Bloc Maquenne) ; néanmoins, quelques secondes après la fusion, il apparaît un produit solide qui ne fond qu'à 212° en se décomposant.

Dérivés mono et dibenzylé. — L'acétylsuccinimide présente deux hydrogènes de mobilité différente. Il nous a paru intéressant de préciser la position du plus mobile de ces deux hydrogènes en déterminant celui qui est substitué le premier.

Préparation. — On porte à l'ébullition pendant 10 heures un mélange d'acétylsuccinimide de potasse et de chlorure de benzyle en proportion équimoléculaire. On opère en milieu xylénique. Après refroidissement, on essore le précipité de chlorure de potassium qui s'est formé, on évapore sous vide le xylène, on reprend le résidu par l'eau et on extrait à l'éther. On évapore l'éther, le résidu de l'évaporation est mis en solution alcoolique. Le dibenzylsuccinimide cristallise le premier, le monobenzylacétylsuccinimide, très soluble, dans l'alcool, cristallise ensuite.

1° C-benzylacétylsuccinimide. $C_{13}H_{13}O_3N$. — C'est un produit cristallisé de F : 59°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 6,12. — Calc. : 6,06.

Saponification : On chauffe en présence de potasse aqueuse, pendant 4 heures, 19 g de monobenzylacétylsuccinimide. On extrait une première fois à l'éther, puis, après acidification de la solution alcaline par de l'acide chlorhydrique à 50 p. 100, on extrait une deuxième fois à l'éther. Après évaporation de la solution éthérée obtenue, on recueille un résidu (10 g) d'où se sépare un produit solide ne contenant plus d'azote et qui est acide au bicarbonate de potassium et fond à 160° (point de fusion de l'acide benzylsuccinique).

2° Dibenzylacétylsuccinimide. $C_{20}H_{19}O_3N$. — C'est un produit cristallisé qui fond à 123°.

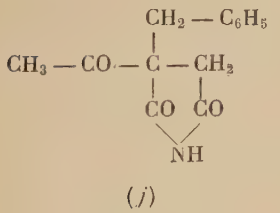
Anal. : Tr. p. 100 : N, 4,6. — Calc. : 4,36.

Saponification : On chauffe pendant 4 heures en présence de potasse aqueuse 10 g de dibenzylacétylsuccinimide dans 50 cm³ d'eau. On observe un dégagement gazeux à odeur d'amine. Après refroidissement et épuisement à l'éther, le résidu extrait pèse 3 g.

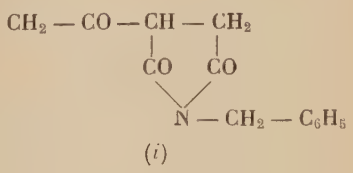
Ce composé contient de l'azote. Il n'est pas acide au bicarbonate de potassium. Il donne spontanément un chlorhydrate de F : 255°-256° ainsi qu'un dérivé benzoylé de F : 105°-106°. Toutes ces caractéristiques permettent de l'identifier à la benzylamine.

Conclusion. — La formule développée de l'acétylsuccinimide permet de supposer l'existence de trois dérivés benzylés différents :

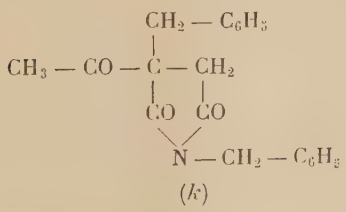
— deux dérivés monobenzylés (*i*) et (*j*) ;
— un dérivé dibenzylé (*k*).



(*j*)

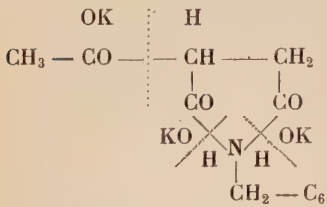


(*i*)



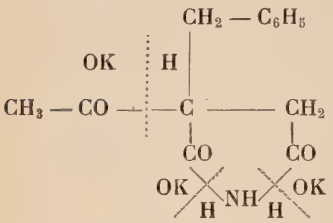
(*k*)

Un des produits de la saponification du dérivé monobenzylé (*i*) pourrait être la benzylamine :



$$\rightarrow \quad C_6H_5 - CH_2 - NH_2 + CH_3 - CO_2K + CO_2K - CH_2 - CH_2 - CO_2K.$$

D'autre part, un des produits de la saponification du dérivé monobenzylé (*j*) pourrait être l'acide benzylsuccinique :



$$\rightarrow \quad CO_2K - CH(CH_2 - C_6H_5) - CH_2 - CO_2K + CH_3 - CO_2K + NH_3.$$

La caractérisation de l'acide benzylsuccinique comme produit de la saponification décrite précédemment lève l'indétermination de la position de l'hydrogène le plus facilement substituable et permet d'attribuer au monobenzylacétylsuccinimide la formule (*j*).

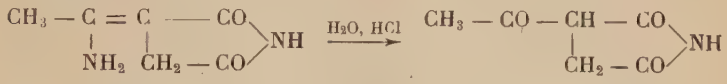
L'hydrogène énolique apparaît donc comme étant plus mobile que l'hydrogène imidique ; d'autre part, la possibilité de substitution de cet hydrogène est confirmée par l'obtention de benzylamine en même temps que d'acide benzylsuccinique par saponification du dibenzylacétylsuccinimide.

Remarque I. — Cette démonstration de la position de l'hydrogène le plus actif n'est valable qu'en milieu non polaire tel que le toluène ou le xylène. Un solvant polaire peut orienter différemment la réaction.

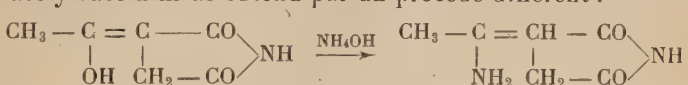
Remarque II. — Le dosage potentiométrique et les condensations de l'acétylsuccinimide paraissent indiquer des résultats contradictoires. Le premier conclut à la plus forte acidité de l'hydrogène imidique, tandis que les seconds font apparaître la plus grande mobilité de l'hydrogène au carbone. En fait, après avoir observé la faible solubilité dans l'alcool de certains esters β-cétoniques monosubstitués, tels que le méthylacétylacétate d'éthyle sodé, nous sommes en droit

de conclure que cette apparente contradiction est due à l'insolubilité dans l'alcool de l'énolate de sodium de l'acétylsuccinimide. Des deux dérivés possibles d'après le dosage potentiométrique, la formation du dérivé imidique serait plus probable que celle du dérivé énolique s'ils étaient également solubles. Mais il est normal que le dérivé dont le produit de solubilité est le plus faible, c'est-à-dire le dérivé énolique, se forme le premier.

Action de l'ammoniac. — 1° *En solution aqueuse.* — Guareschi (5) a obtenu l'acétylsuccinimide par hydrolyse de l'α-aminoéthylidènesuccinimide en présence d'acide chlorhydrique.



Nous avons cherché à réaliser la réaction inverse, c'est-à-dire à préparer l'α-aminoéthylidènesuccinimide par action de l'ammoniac sur l'acétylsuccinimide obtenu par un procédé différent :



Mode opératoire. — On mélange une solution de 14,1 g d'acétylsuccinimide dans 100 cm³ d'eau avec un excès de la solution concentrée commerciale d'ammoniaque ($d = 0{,}92$). Après 24 heures de contact à la température ordinaire, on constate la formation de cristaux qui sont essorés et recristallisés dans l'eau.

Anal. : F : 274°-275°. Tr. p. 100 : N, 20,13. — Calc. : 20.

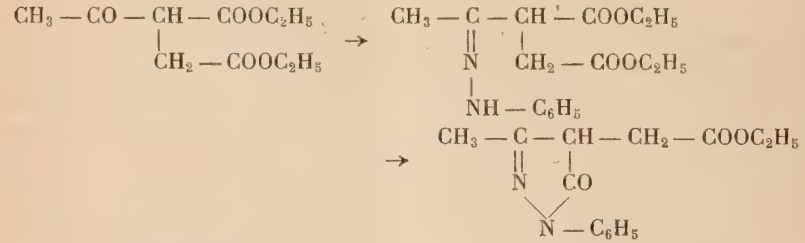
Ces caractéristiques sont identiques à celles de l'α-aminoéthylidènesuccinimide de Guareschi.

2° *En solution alcoolique.* — Si l'action de l'ammoniaque en solution aqueuse nous a conduit à l'α-aminoéthylidènesuccinimide, nous avons obtenu par action de l'ammoniac gazeux sur une solution alcoolique d'acétylsuccinimide, un produit insoluble dans l'alcool et différent de l'α-aminoéthylidènesucccinimide. Ce produit n'a pas pu être purifié. Insoluble dans l'alcool et dans le benzène, il est soluble dans l'eau sans que nous ayons pu cependant l'y faire cristalliser. Il se présente sous forme amorphe, il n'a pas de point de fusion net et commence à se décomposer à 250°. Son pourcentage d'azote est Tr. p. 100 : N, 10,83. Mais nous ne pouvons pas lui attribuer de formule.

La caractéristique essentielle de sa solution est de présenter un changement de coloration lorsque le *p*H varie. Elle est bleue en milieu alcalin et disparaît en milieu acide. Le changement de coloration est réversible, mais les intensités diminuent avec le nombre de cycles.

Action de la phénylhydrazine. — 1° *A froid.* — L'action directe de la phénylhydrazine sur l'acétylsuccinimide, même prolongée pendant plusieurs jours, n'ayant pas donné de résultat, nous avons cherché à appliquer la technique utilisée par Neff ([15]) pour la préparation de la phénylhydrazone de l'acétylacétate d'éthyle. A une solution de 1 molécule d'acétylacétate d'éthyle dans 3 fois son volume d'éther, on ajoute lentement et en refroidissant par un bain d'eau, 1 molécule de phénylhydrazine. L'eau formée est absorbée par du chlorure de calcium fondu. Après un repos de 2 heures, on reprend par l'éther et la solution éthérée est agitée avec de la soude à 10 p. 100, puis avec de l'acide sulfurique dilué pour éliminer l'acétylacétate d'éthyle et la phénylhydrazine en excès. Après séchage de la solution, l'éther est évaporé sous vide sulfurique et la phénylhydrazone de l'acétylacétate d'éthyle apparaît. Notre essai avec l'acétylsuccinimide a été négatif à froid.

2° *A chaud.* — Curtius ([16]) signale l'action de la phénylhydrazine sur l'acétylsuccinate d'éthyle. Selon cet auteur, il y a formation de la phénylhydrazone qui, par chauffage à 170° au bain d'huile, est transformée en phénylpyrazolone :



Nous avons cherché à reproduire les conditions de Curtius et constaté, par chauffage au bain-marie du mélange des solutions alcooliques d'acétylsuccinimide et de phénylhydrazine, la formation d'un produit floconneux qui recristallisé dans l'alcool, fond à 203° au bloc Maquenne et contient 17,36 p. 100 d'azote.

N p. 100 Calc. de la phénylhydrazone : 18,1.

Ce résultat analytique ne nous permet pas de tirer une conclusion certaine relativement à la constitution de ce composé.

Remarque. — Nous avons essayé d'obtenir d'autres dérivés caractéristiques azotés (oxime, paranitrophénylhydrazone). Nous avons échoué en utilisant les conditions opératoires habituelles.

([15]) Neff, *Ann. der Chem.*, 1891 [70], **266**, 52.
([16]) Curtius, *J. pr.*, 1894 [2], **50**, 518.

Hydrogénation de l'acétylsuccinimide. — Les propriétés réactionnelles de l'acétylacétate d'éthyle et du succinimide étant voisines de celles de l'acétylsuccinimide, nous avons d'abord fait une étude bibliographique de l'hydrogénation de ces deux corps pour essayer de choisir une méthode convenant à l'hydrogénation de l'acétylsuccinimide.

L'hydrogénation du succinimide en pyrrolidone ou en pyrrolidine ([17]), ([18]), ([19]), ([20]) ne peut avoir lieu qu'avec des catalyseurs énergiques comme la mousse de platine ou le chromite de cuivre à des températures de l'ordre de 250° et des pressions variant entre 250 et 300 atmosphères.

Au contraire, l'hydrogénation de l'acétylacétate d'éthyle a lieu en présence de platine ([21]), ([22]), dès la température ordinaire et avec le chromite de cuivre ([23]), ([24]) à 150° sous 100 à 150 atmosphères. Il apparaît donc que le groupement β-cétonique peut être plus facilement hydrogéné que le groupement imidique et que l'utilisation de conditions d'hydrogénation relativement douces permet d'attaquer le premier en laissant intact le second. Pour réaliser ces conditions, nous avons choisi la méthode d'hydrogénation catalytique au nickel de Raney qui présente, d'autre part, l'avantage de manipulations assez simples. Ainsi, après avoir préparé un succinimide C-substitué, nous avons obtenu, par hydrogénation du groupement acétyle, de substitution de cette matière première, d'autres succinimides substitués au carbone.

Une note de Faillebin ([25]) mentionne la nécessité avant l'hydrogénation de stabiliser le groupe C=O ou C—OH par la formation d'un hydrate métallique pour que le produit de la réaction conserve un groupe hydroxyle. Nous avons tenu compte de cette nécessité en employant deux techniques différentes pour effectuer l'hydrogénation de l'acétylsuccinimide :

1° en milieu alcoolique neutre ;
2° en milieu alcoolique alcalin.

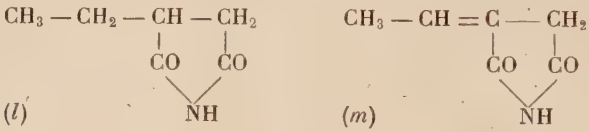
Conformément à l'hypothèse de Faillebin, les résultats des deux séries d'expériences diffèrent totalement :

1° *En milieu alcoolique neutre.* — Nous avons dû recourir à des conditions d'hydrogénation plus énergiques que celles que nous

([17]) Nojcik et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2419.
([18]) Ladenburg, *Ber. d. chem. Gesells.*, 1887, **20**, 2215.
([19]) Schlink, *Ber. d. chem. Gesells.*, 1899, **32**, 952.
([20]) Gabriel, *Ber. d. chem. Gesells.*, **22**, 3335.
([21]) Vavon, *Ann. Chim.*, 1914, **1**, 179.
([22]) Lease et McElvain, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 806.
([23]) Adkins et Condor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1091.
([24]) Adkins, Condor et Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 5198.
([25]) Faillebin, *C. R.*, 1923, **177**, 1118.

avions prévues. Nous n'avons obtenu de réaction complète en moins de 24 heures qu'en utilisant au maximum les possibilités d'emploi de notre bombe à hydrogéner. Dans ces conditions de travail, la solution obtenue n'est plus colorée par le perchlorure de fer comme le sont les esters β-cétoniques monosubstitués, et le produit d'hydrogénation obtenu est le C-éthylsuccinimide (*l*) :

2° *En milieu alcoolique alcalin.* — L'hydrogénation s'effectue plus aisément. La réaction est rapide avec des conditions plus douces que celles utilisées dans l'opération précédente. Mais il se produit une réaction secondaire de déshydratation interne avec formation d'une double liaison, et le produit obtenu est le C-éthylidènesuccinimide (*m*) :



(*l*) (*m*)

Modes opératoires. — 1° *Préparation du C-éthylsuccinimide.* $C_6H_9O_2N$. — On charge la bombe à hydrogéner avec 50 g d'acétylsuccinimide, 200 cm³ d'alcool éthylique absolu et 10 g de nickel de Raney.

On admet l'hydrogène sous 120 kg de pression et on laisse au repos pendant 12 heures pour s'assurer de l'étanchéité. On porte alors la température à 120°. Cette température atteinte, on agite et on observe les variations de la pression. Lors de notre premier essai, nous avons prélevé toutes les huit heures quelques centimètres cubes de la solution pour suivre l'évolution de l'hydrogénation qui est terminée lorsque la réaction de coloration au perchlorure de fer est négative. L'absence de coloration se produisit pour le 3e prélèvement et nous avons conservé pour les essais suivants la même durée totale de 24 heures. La réaction terminée, on extrait la solution de la bombe et on la sépare du catalyseur en suspension en filtrant soigneusement au travers de plusieurs épaisseurs de papier-filtre. On évapore ensuite la solution et on distille le résidu sous vide. On recueille la fraction distillant entre 165° et 180° sous 2 mm de mercure (35 g). Le produit visqueux recueilli est mis en solution dans l'alcool éthylique et abandonné jusqu'à cristallisation. Le C-éthylsuccinimide cristallise en une fine poudre blanche et fond à 76°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 56,2 ; H, 7,3. — Calc. : C, 56,6 ; H, 7,09.

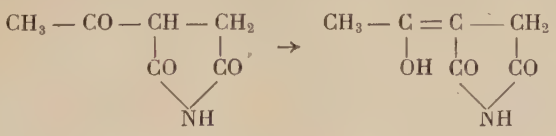
2° *Préparation du C-éthylidènesuccinimide.* $C_6H_7O_2N$. — On charge la bombe à hydrogéner avec une solution alcoolique de 50 g d'acétylsuccinimide, 10 g de nickel de Raney et deux gouttes de lessive de soude. On admet l'hydrogène dans la bombe sous 95 kg de pression. On porte alors la température à 100°. Après 3 heures d'agitation, la

variation de pression devient très faible et la solution ne donne plus de coloration avec le perchlorure de fer. On extrait alors cette solution de l'appareil, on filtre, neutralise par de l'acide chlorhydrique et concentre sous vide. Après quelques heures de repos, on sépare le chlorure de sodium par filtration et distille sous vide poussé (2 mm de mercure). La fraction distillant entre 150° et 185° est recueillie, dissoute dans l'alcool et abandonnée jusqu'à cristallisation. Le C-éthylidènesuccinimide se présente sous forme de cristaux et fond à 154°.

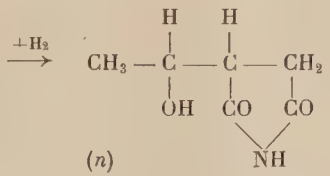
Anal. : Tr. p. 100 : C, 57; H, 5,59. — Calc. : C, 57,6; H, 5,6.

Schéma de réaction proposé. — Nous pensons que cette seconde réaction d'hydrogénation se fait en trois phases successives selon les équations suivantes :

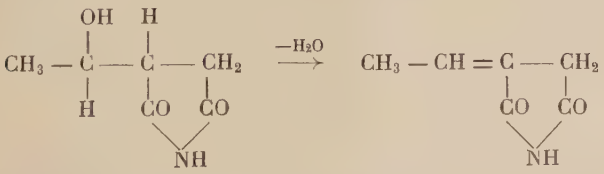
1° *Enolisation de l'acétylsuccinimide.* — En milieu alcalin, l'équilibre céto-énolique se déplace vers la formation de l'énol :



2° *Hydrogénation de la double liaison :*



3° *Déshydratation :*



Remarque I. — Nous ne pouvons pas affirmer que dans ce second cas (hydrogénation en milieu alcalin), la réaction de déshydratation ait lieu au cours de l'hydrogénation. Il se peut qu'elle se produise pendant le traitement ultérieur qui comprend une acidification de la solution alcoolique hydrogénée par de l'acide chlorhydrique et une distillation, conditions qui sont toutes les deux favorables à une déshydratation.

Remarque II. — L'hydrogénation avec formation de l'alcool (*n*) paraît favorisée par le milieu alcalin, mais il s'agit peut-être d'un arrêt à ce stade de la réaction d'hydrogénation, dû aux conditions assez douces que l'on utilise. Ceci permet de supposer que lorsqu'on fait l'hydrogénation en milieu neutre, il y a aussi formation d'alcool mais que l'hydrogénation se poursuit jusqu'à réduction complète à cause des conditions plus énergiques que l'on emploie.

Spectres d'absorption de l'acétylsuccinimide et de ses produits d'hydrogénation. — Nous avons voulu vérifier l'identité des produits d'hydrogénation de l'acétylsuccinimide en comparant les degrés d'hydrogénation de ces C-succinimides à l'aide de leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet. La mesure des coefficients d'absorption des deux produits obtenus permet de les différencier facilement puisqu'il existe une double liaison dans la formule déve-

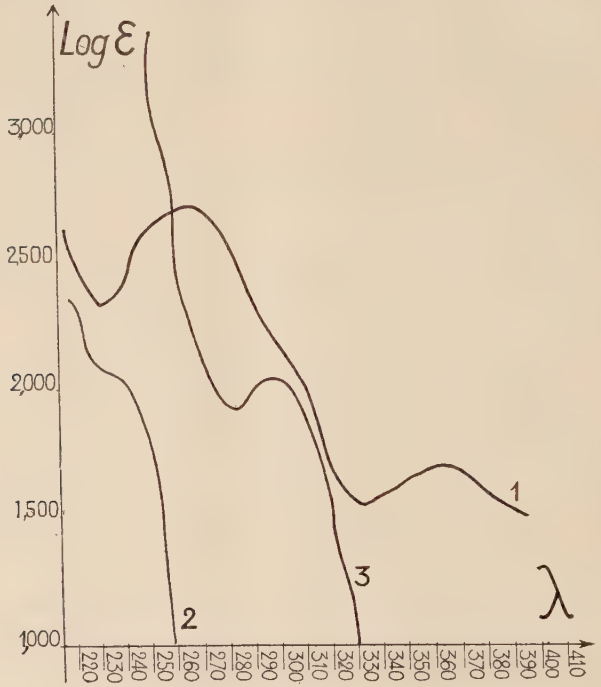


Fig. 2. — Spectre d'absorption de :

1. Acétylsuccinimide.
2. C-éthyl-uccinimide.
3. C-éthylidènesuccinimide.

loppée de l'un d'eux, et de vérifier ainsi la structure attribuée à chacun d'eux. Les mesures ont été faites au spectrophotomètre de Beckmann et elles sont consignées dans les courbes ci-jointes.

On constate que le produit obtenu par hydrogénation en milieu neutre est celui qui absorbe le moins et dont le spectre se rapproche le plus de celui du succinimide ([26]), ([27]), ([28]). Il correspond donc bien à la formule du C éthylsuccinimide que nous lui avons attribuée précédemment (voir courbes).

Essais de condensation du formaldéhyde avec l'acétylsuccinimide. — L'existence de deux hydrogènes mobiles dans la molécule d'acétylsuccinimide semblait permettre la réalisation de multiples synthèses D'autre part, nous connaissions par l'étude bibliographique de l'acétylacétate d'éthyle ([29]), ([30]), ([31]), ([32]) et du succinimide ([33]), ([34]), ([35]) l'existence de composés d'addition de ces deux corps avec le formaldéhyde. Nous pouvions donc espérer réussir l'addition de 1 ou 2 molécules de formaldéhyde par molécule d'acétylsuccinimide. Les résultats expérimentaux ont confirmé cette idée, mais les alcools obtenus comme produits d'addition n'ont pas pu être séparés par suite de leur grande instabilité. Une élévation de température provoque la dissociation de ces composés et régénère les produits de départ. Cette constatation rejoint les observations de H. Gault et ses collaborateurs d'une part, Cherbuliez et Lutz d'autre part.

Ainsi, d'une part nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation du produit de condensation équimoléculaire du formaldéhyde et de l'acétylsuccinimide. D'autre part, en condensant 2 molécules de formaldéhyde avec 1 molécule d'acétylsuccinimide, nous avons obtenu un produit dont nous n'avons pas pu préciser la composition.

1° *Action du formaldéhyde sur l'acétylsuccinimide en proportion équimoléculaire.* — Dans un ballon à trois tubulures, on agite une solution aqueuse d'acétylsuccinimide (14,1 g dans 100 cm³ d'eau. en y faisant couler lentement 10 cm³ de la solution commerciale de formaldéhyde à 33 p. 100 (excès de formol 9 p. 100) en présence de

([26]) Ramart-Lucas et Papadakis, *Ann. Chim.*, 1932, **18**, 44.
([27]) Papadakis, *Thèse Paris*, 1932.
([28]) Bielecki et Henry, *C. R.* 1913, **156**, 1323 ; *C. R.*, 1914, **158**, 567 et 867.
([29]) H. Gault et Burkard, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 1465.
([30]) H. Gault et Wendling, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 1465 et 1936, **3**, 53, 369 et 549.
([31]) Burkhard, *Thèse Paris*, 1937.
([32]) Schopf et Thierfelder, *Ann. der Chem.*, 1935, **518**, 127.
([33]) Cherbuliez et Sulzer, *Helv. Chim. Acta*, 1925, **8**, 567, 571.
([34]) Passerini, *Gazz. Chim. Italiana*, 1923, **53**, 333, 8.
([35]) G. Sulzer, *Thèse Genève*, 1927.

0,5 g de carbonate de potassium. Au bout d'une heure d'agitation, la coloration que donne la solution initiale avec le perchlorure de fer ne se produit qu'après un certain temps de contact. On évapore la solution sous vide en chauffant très légèrement au bain d'eau, mais du formol est libéré au cours de l'évaporation. A la fin de l'opération, on ne récupère que de l'acétylsuccinimide. Seule, l'observation de la coloration au perchlorure de fer semble indiquer une réaction d'addition.

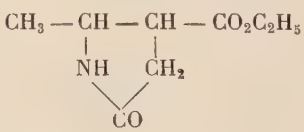
2° *Action de 2 molécules de formaldéhyde.* — La solution aqueuse d'acétylsuccinimide est additionnée de 20 cm^3 de formol et de 0,5 g de carbonate de potassium et on chauffe au bain-marie à 50° pendant 2 heures. Après évaporation de la solution aqueuse, on recueille un liquide très visqueux qui, par distillation sous vide poussé, se décompose en libérant le formaldéhyde et en régénérant l'acétylsuccinimide. La distillation ne nous ayant pas donné de résultat, nous avons traité ce liquide par une solution ammoniacale pour essayer d'obtenir un dérivé cristallisé facile à identifier. Mais en présence de l'ammoniaque, il y a prise en une masse solide. Lavé soigneusement à l'eau, et séché au dessiccateur, le produit solide est blanc et il a les caractéristiques thermiques des thermoplastiques. Si on l'abandonne à l'air pendant quelques jours, cette résine se colore en rouge par ressuage.

Nous n'avons pu faire ni dosage, ni identification.

Hydrogénation de l'ester Δ-2 méthyl-2 pyrrolone-5 carboxylique-3. $C_8H_{13}O_3N$.

Cette pyrrolone possède une double liaison que nous avons hydrogénée catalytiquement en solution alcoolique par le nickel de Raney. Cette hydrogénation a été effectuée à la pression de 110 kg et à la température de 110° et elle a duré 4 heures. La solution soigneusement filtrée, puis concentrée, a été ensuite abandonnée jusqu'à cristallisation.

Nous avons séparé des cristaux lamellaires incolores et transparents d'ester méthyl-2 pyrrolone-5 carboxylique-3.



Anal. : Tr. p. 100 : C, 55,3; H, 8,17. — Calc. : C, 56,1; H, 8,18. F : 86°.

CONCLUSION

Nous avons montré au cours de ce travail que par une méthode de synthèse utilisant la forte réactivité des esters β-cétoniques, nous étions parvenu à former des hétérocycles azotés, et en particulier l'acétylsuccinimide.

Les résultats que nous avons obtenus en utilisant l'acétylacétate d'éthyle nous permettent d'espérer une généralisation de ce type de condensation a tous les esters possédant un hydrogène mobile en β.

On obtiendrait ainsi directement des succinimides C-substitués qu'on pourrait aussi obtenir indirectement en modifiant la nature du groupement C-substitué de l'acétylsuccinimide comme nous l'avons fait lorsque nous avons préparé les C-éthyl et C-éthylidènesuccinimides par hydrogénation de l'acétylsuccinimide.

(Travail effectué au Centre d'études et de recherches de Chimie organique).

ÉTUDES SUR LA SÉRIE MÉTHACRYLIQUE

Par Paul BIEBER

INTRODUCTION

La polymérisation des composés méthacryliques est connue. Mais on n'a que peu étudié la transformation chimique des composés monomères. Pourtant ces derniers sont très réactifs. En effet, la conjugaison du groupe éthylénique avec un système à liaison multiple comme CO ou CN entraîne une addition facile sur la fonction C=C de toute une série de réactifs à hydrogène mobile ne réagissant pas avec la double liaison isolée. C'est en particulier le cas pour les alcools et les amines.

L'étude de leur action sur le nitrile et les esters méthacryliques nous renseigne sur la réactivité de la double liaison éthylénique. Dans ce but nous comparons les séries méthacrylique et acrylique. De plus pour les esters nous comparons l'action sur la fonction éthylénique et la fonction ester. Enfin, nous opposerons les méthacrylates et les β-halogéno- ou β-alcoxyméthacrylates. Cette dernière étude découle de celle d'alcoolates sur les αβ-dihalogénoisobutyrates.

Il en résulte pour ce travail le plan suivant :

Chapitre premier. — Action de quelques alcools.

Chapitre II. — Action de quelques amines.

Chapitre III. — Action de quelques alcoolates sur les isobutyrates αβ-halogénés.

Chapitre IV. — Interprétation des réactions.

Nous ne donnerons que nos résultats essentiels. L'exposé théorique, la bibliographie et les détails expérimentaux, en particulier les analyses, sont indiqués dans le mémoire complet (1), déposé au CNRS, et qui est signalé dans le *Bulletin analytique* (2).

La préparation des matières premières méthacryliques (3) ainsi que l'action des halogènes sur ces composés sont décrites ailleurs (4).

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE QUELQUES ALCOOLS

Dans la série acrylique connue (5), la plupart des alcools primaires et des phénols s'additionnent sur les esters et le nitrile en présence de catalyseurs basiques. La difficulté d'addition augmente avec le poids moléculaire et l'encombrement stérique de ROH. Les phénols réagissent avec un meilleur rendement que les alcools primaires de même poids moléculaire, mais ils ne réagissent qu'à une température plus élevée. Les alcools secondaires sont moins réactifs et les alcools tertiaires sont inertes pour les esters.

L'addition d'alcools ou de phénols dans la série méthacrylique n'a pas encore été décrite. Cependant Flürscheim (6) en signale la possibilité. Elle résulte également de la formation d'éthoxyisobutyrate de baryum (7) et d'un brevet (8) ayant pour objet l'obtention de dimères à partir de méthacrylates.

La réaction prévisible par action d'alcools ROH sur le nitrile ou les esters $CH_2{=}C(CH_3)COOR$ est une addition sur la double liaison C=C fournissant les β-alcoxyisobutyrates $RO-CH_2-CH(CH_3)-COOR$. Avec les esters $CH_2{=}C(CH_3)COOR'$ à côté de la réaction d'addition (A), il faut encore considérer celle de substitution (B) de R à R' et enfin l'existence simultanée des deux réactions concurrentes (A) et (B).

Effectivement nous observons les réactions envisagées. Mais les vitesses des réactions A et B sont trop rapprochées pour qu'il soit possible d'attribuer une priorité à l'une d'elles. Il n'en est plus de même si l'on considère l'action des alcoolates sur les β-bromoisobutyrates. Les esters méthacryliques formés dans une première étape par déshydrohalogénation évoluent par (A) et (B). Mais à froid seuls les produits d'alcoolyse sont isolés. Les composés d'addition se forment dans des conditions plus énergiques. La réaction de substitution apparaît donc dans ce cas plus facile que celle d'addition.

Les alcools utilisés sont d'une part des alcools primaires permettant d'examiner l'influence de l'allongement de la chaîne carbonée : CH_3OH, C_2H_5OH, n-C_3H_7OH, n-C_4H_9OH. D'autre part, ce sont des alcools secondaire et tertiaire donnant l'influence de la ramification : i-C_3H_7OH, t-C_4H_9OH. Dans certains cas nous avons jugé utile d'ajouter le phénol.

Le catalyseur est RONa et dans le cas où sa solubilité est insuffisante, ROK. Des catalyseurs faiblement basiques comme $Al(OC_2H_5)_3$ sont inefficaces.

Notre exposé comporte trois paragraphes : 1° Action de ROH sur $CH_2=C(CH_3)CN$ et sur $CH_2=C(CH_3)COOR$; 2° de ROH sur $CH_2=C(CH_3)COOR'$ et 3° de RONa sur $CH_2BrCH(CH_3)COOR'$.

Addition de ROH sur $CH_2=C(CH_3)CN$ et $CH_2=C(CH_3)COOR$. — Les composés d'addition $ROCH_2CH(CH_3)CN$ et $ROCH_2CH(CH_3)COOR$ sont toujours accompagnés de dimères, non examinés, dont la quantité augmente avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcool.

Le tableau I résume les essais.

L'allongement de la chaîne carbonée a nettement pour effet de gêner l'addition. Mais l'activation de C=C due à la fonction nitrile étant plus forte que celle due au groupe carboxyle, la chute de rendement est plus brutale dans le dernier cas. Pour le nitrile l'essai avec *n*-C_4H_9OH n'est pas comparable aux autres. Une action de plusieurs mois a permis à l'équilibre de s'établir et de fournir un rendement élevé.

Une ramification de la chaîne carbonée de l'alcool a un effet encore plus accentué que son allongement. La chute de rendement est très rapide.

La série acrylique, comparée à la série méthacrylique, donne des rendements nettement plus élevés.

Les esters $ROCH_2CH(CH_3)COOR$ sont encore obtenus par alcoolyse du nitrile $ROCH_2CH(CH_3)CN$ par HCl gazeux (tableau I). Les rendements en ester sont élevés à partir de *n*-C_3H_7OH. Nous avons là un moyen pour obtenir des esters alcoxylés pour lesquels $R \geqq C_3H_7$. En effet, l'addition de ROH sur le nitrile se fait encore, malgré l'allongement de la chaîne, avec un rendement acceptable et celui de l'alcoolyse est élevé. L'inconvénient de cette méthode est l'obtention d'esters difficiles à purifier.

Les esters $ROCH_2CH(CH_3)COOR$ sont nouveaux sauf le composé méthylique (8) (9). Pour faciliter leur caractérisation nous avons préparé toute une série de dérivés : acides, amides, anilides, *p*-toluidides et esters *p*-bromophénacyliques, dont voici les **constantes** (seul l'acide méthoxyisobutyrique (10) est connu) :

$CH_3OCH_2CH(CH_3)COOH$, $C_5H_{10}O_3$, Eb_{760} : 209°-210° ;
$CH_3OCH_2CH(CH_3)CONH_2$, $C_5H_{11}O_2N$, F : 420-4205 ;
$CH_3OCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_5$, $C_{11}H_{15}O_2N$, F : 90° ;
$CH_3OCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_4(CH_3)(p)$, $C_{12}H_{17}O_2N$, F : 85°,
$CH_3OCH_2CH(CH_3)COOCH_2COC_6H_4Br(p)$, $C_{13}H_{15}O_4Br$, F : 63°5-64° ;
$C_2H_5OCH_2CH(CH_3)COOH$, $C_6H_{12}O_3$, Eb_{15} : 111°.
$C_2H_5OCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_5$, $C_{12}H_{17}O_2N$, F : 91° ;
$C_2H_5OCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_4CH_3(p)$, $C_{13}H_{19}O_2N$, F : 66°-66°5 ;
n-$C_3H_7OCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_5$, $C_{13}H_{19}O_2N$, F : 79° ;
n-$C_3H_7OCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_4CH_3(p)$, $C_{14}H_{21}O_2N$, F : 64°-65°.

Par chauffage ou par catalyse acide ou basique, les composés alcoxylés étudiés, tant des nitriles que des esters, perdent une molé-

TABLEAU I

	R	Formule brute	Eb	Densité et ind. de réfract. $t°$	d_4^t	n_D^t	RM théor.	RM tr.	Rdt o/o		Rdt en série acrylique	
Nitriles	CH_3	C_5H_9ON	Eb_{40} 76°	19,5	0,9076	1,404	26,76	26,72	67		89-90	(5 *h*, 5 i)
	C_2H_5	$C_6H_{11}ON$	Eb_{14} 62°	19,5	0,886	1,407	31,38	31,44	53,4		78-90	
	n-C_3H_7	$C_7H_{13}ON$	Eb_{14} 75°	19,5	0,875 (4)	1,4 2	36,00	36,14	46,4		—	
	i-C_3H_7	$C_7H_{13}ON$	Eb_{14} 63°	19,5	0,8686	1,4078	36,00	36,10	23,9		69-85	
	n-C_4H_9	$C_8H_{15}ON$	Eb_{10} 89°	20	0,871	1,4175	40,62	40,82	61		82 88	(5 *f*)
	t-C_4H_9	$C_8H_{15}ON$	Eb_{14} 75°	21,5	0,8622	1,412	40,62	40,75	4,5		—	
									Par addition	Par alcoolyse du nitrile	Par addition	
Esters	CH_3	$C_6H_{12}O_3$	Eb_{760} 148°-149°	23	0,975	1,404	33,22	33,15	61,5	29,5	91	(5 *a*)
	C_2H_5	$C_8H_{16}O_3$	Eb_{14} 63°,5	20	0,9255	1,407	42,46	42,61	50,2	13,6	84	
	n-C_3H_7	$C_{10}H_{20}O_3$	Eb_{18} 93°	21	0,9091	1,4145	51,70	51,80	—	82,5	—	
	i-C_3H_7	—	—	—	—	—	—	—	Résultat douteux	—	—	
	n C_4H_9	$C_{12}H_{24}O_3$	Eb_{16} 120° 121°	19,5	0,9065	1,4225	60,93	60,7	4,5	73,5	70	
	t-C_4H_9	—	—	—	—	—	—		0	—	0	
$CH_3OCH_2CH(CH_3)$-$COOn$-C_4H_9		$C_9H_{18}O_3$	Eb_{15} 81°-83°	20	0,9275	1,415	47,08	47,04	53,8 à partir de chlorure d'acide			
$C_6H_5OCH_2CH(CH_3)$-$COOCH_3$			Eb_{19} ~ 136°-140°						Composé impur			

cule d'alcool en régénérant la double liaison éthylénique. L'addition des alcools est donc une réaction réversible.

Action de ROH sur $CH_2=C(CH_3)COOR'$. — Les produits possibles par les réactions d'addition A et de substitution B sont :

par alcoolyse : $R'OH$ (I) + $CH_2=C(CH_3)COOR$ (II),
par addition simple : $ROCH_2CH(CH_3)COOR'$ (VI)
par alcoolyse et addition : $ROCH_2CH(CH_3)COOR$ (IV) + $R'OH$.

Mais $R'OH$ libéré peut réagir à son tour, soit par addition sur l'ester initial en donnant :

$$R'OCH_2CH(CH_3)COOR' \text{ (III)},$$

soit par addition sur le produit d'alcoolyse en donnant :

$$R'OCH_2CH(CH_3)COOR \text{ (V)}.$$

Nous pouvons donc nous trouver en présence du mélange de cinq esters auxquels s'ajoutent l'ester initial $CH_2=C(CH_3)COOR'$ et les alcools $R'OH$ et ROH.

Aussi par action de C_2H_5OH et de i-C_3H_7OH sur $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ on obtient des mélanges très difficiles à séparer.

Mais pour :

$R'=CH_3$ et $R=n$-C_4H_9 d'une part,
$R'=n$-C_4H_9 et $R=CH_3$ d'autre part,

la différence des propriétés, en particulier des points d'ébullition, est suffisante pour qu'on puisse mettre en évidence les composés

TABLEAU II

Ester	$R'=CH_3$	$R'=n\,C_4H_9$	$R'=CH_3$
Alcool	$R=n$-C_4H_9	$R=CH_3$	$R=C_6H_5$
(I) $R'OH$	+	52,5 o/o	
(II) $CH_2=C(CH_3)COOR$	23 o/o	+	
(III) $CH_2(OR')CH(CH_3)COOR'$	?	2	
(IV) $CH_2(OR)CH(CH_3)COOR$	3	24	
(V) $R'OCH_2CH(CH_3)COOR$ + (VI) $ROCH_2CH(CH_3)COOR'$	15	25	(VI) 5,6 o/o
Alcoolyse / Addition	33 + 7 / 18 + ?	55 / 51	

attendus. Cependant les esters V et VI, ayant des propriétés trop rapprochées, n'ont pu être dissociés. Le tableau II résume les essais.

Une estimation de la grandeur de l'alcoolyse est donnée par la somme des p. 100 de (I) isolés et des p. 100 de (I) additionnés, soit p. 100 (I) + p. 100 (III) + p. 100 (V) Dans le cas de l'action de CH_3OH sur l'ester butylique, l'alcool butylique formé est facile à isoler (52,5 p. 100). Le composé d'addition III de C_4H_9OH sur l'ester initial ne se forme qu'avec un faible rendement (2 p. 100). De même le composé V ne se fait que difficilement. Le mélange (V) + (VI) n'en contient que peu. Le p. 100 de l'alcoolyse est donc donné grossièrement par (I) + (III), soit environ 55 p. 100.

Notre manière de calculer l'alcoolyse n'est plus applicable au cas $CH_2=C(CH_3)COOCH_3 + n\text{-}C_4H_9OH$. En effet, CH_3OH volatil résultant de l'alcoolyse est difficile à saisir et n'a été mis en évidence que qualitativement. On peut cependant fixer le p. 100 d'alcoolyse par la somme de p. 100 des esters résultant de celle-ci, donc (II) + (IV) + (V). Mais ici l'ester (V) obtenu par addition de CH_3OH n'est plus négligeable. Au contraire, l'addition étant facile, il est même permis de supposer que (V) forme la majeure partie du mélange (V) + (VI). En tout cas le p. 100 d'alcoolyse est compris entre $23 + 3 + 7 \pm 7 = 33 \pm 7$ p. 100.

Les réactions d'addition de ROH et de R'OH sont évaluées par la somme des p. 100 de (III) + (IV) + (V) + (VI). Le composé (III) n'a pu être saisi dans l'action de n C_4H_9OH sur $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$. Son pourcentage, qui est faible, manque à la somme.

Les résultats obtenus ne donnent évidemment qu'une évaluation grossière des phénomènes. Cependant on voit immédiatement que dans les deux exemples les réactions A et B sont toutes deux importantes. Dans l'action de CH_3OH sur $CH_2=C(CH_3)COO$*n*-C_4H_9 par suite de la facile addition de CH_3OH, l'alcoolyse (55 p. 100) et l'addition (51 p. 100) sont à peu près équivalentes. Tandis que dans l'action de C_4H_9OH sur $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$, la réaction d'addition semble moins importante que l'alcoolyse. C_4H_9OH se fixe difficilement sur la double liaison et CH_3OH, disponible par alcoolyse seulement, est peu abondant. Cependant il est difficile de donner une priorité à l'une des réactions et de dire laquelle s'effectue le plus rapidement ou le plus facilement.

Les esters (V) et (VI) n'ayant pu être obtenus à l'état pur, nous avons préparé le méthoxyisobutyrate de *n*-butyle pur par action de $MgBr(On\text{-}C_4H_9)$ sur $CH_3OCH_2CH(CH_3)COCl$.

Le phénol donne difficilement la réaction d'alcoolyse. Aussi par action du phénol catalysé par C_6H_5ONa ou C_6H_5OK, seul le composé (VI) a pu être isolé à l'état impur et caractérisé par l'acide β-phénoxyisobutyrique, $C_{10}H_{12}O_3$, F : 87° et l'ester *p*-bromophénacylique de ce dernier, $C_{18}H_{17}O_4Br$, F : 77°.

Action de $RONa$ sur $CH_2BrCH(CH_3)COOR'$. — Ce n'est pas une réaction d'échange avec formation de $ROCH_2CH(CH_3)COOR'$ qui a lieu, mais

une réaction de déshydrohalogénation. L'ester $CH_2=C(CH_3)COOR$ formé est susceptible d'évoluer par réactions d'addition ou d'alcoolyse. Mais par suite de l'emploi d'alcoolate solide en suspension éthérée en quantité théorique on pouvait espérer la priorité d'une des réactions. Effectivement (tableau III) à + 3° on isole uniquement les

Tableau III

$CH_2BrCH(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9 + CH_3ONa$

	3°	35°
(II) $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	10 o/o	
(I) C_4H_9OH	env. 30	11 o/o
(IV) $CH_3OCH_2CH(CH_3)COOCH_3$	0	env. 40
$CH_2=C(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$	50,7	
(VI) $CH_3OCH_2CH(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$ + (V) $n\text{-}C_4H_9OCH_2CH(CH_3)COOCH_3$	0	25,9

$CH_3BrCH(CH_3)COOCH_3 + C_6H_5ONa$

	20°
$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	60 o/o
C_6H_5OH	73,4

produits résultant d'une déshydrohalogénation, le méthacrylate de butyle, et ceux de l'alcoolyse de ce dernier (I) et (II) Tandis qu'à des conditions de température plus énergiques, à 30°, on peut de plus, mettre en évidence des composés d'addition $CH_3OCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ et 26 p. 100 du mélange (V) + (VI).

Par action de C_6H_5ONa sur $CH_2BrCH(CH_3)COOCH_3$ nous n'isolons que les produits résultant d'une déshydrohalogénation. Nous retrouvons les propriétés du phénol de donner difficilement la réaction d'alcoolyse.

Partie expérimentale.

Addition de ROH sur $CH_2=C(CH_3)CN$ et $CH_2=C(CH_3)COOR$. — On abandonne un mélange de 0,5 mol-g de nitrile et 1,5 mol-g d'alcool anhydre sur lequel on a fait réagir 1 g de Na ou de K, pendant 18 à 24 heures à température ordinaire. Ensuite on chauffe pen-

dant 7 heures sous reflux au bain-marie bouillant. Après refroidissement l'alcali est neutralisé par de l'acide acétique. L'excès d'alcool et de nitrile non transformés sont distillés sous vide (40-80 mm). Le résidu est lavé à l'eau. On extrait les eaux à l'éther. La couche organique et la solution éthérée réunies sont séchées sur SO_4Mg. Après distillation de l'éther on fractionne sous vide.

Avec n-C_4H_9OH, le mélange additionné de 0,5 p. 100 d'hydroquinone est abandonné pendant plusieurs mois à température ordinaire à l'abri de la lumière. De plus l'essai est chauffé deux fois au bain-marie pendant 7 heures.

Les opérations concernant l'addition sur $CH_2 = C(CH_3)COOR$ sont analogues à celles pour le nitrile.

Alcoolyse des nitriles. — Le mélange de nitrile et d'alcool est saturé à froid avec HCl gazeux sec. Après 5 jours d'abandon à température ordinaire, un précipité s'est formé. L'excès d'acide chlorhydrique est enlevé par passage d'un courant d'air et neutralisation par une solution saturée froide de CO_3Na_2. La couche supérieure d'alcool et d'ester, diluée par de l'éther est lavée, avec une solution de CO_3Na_2, d'acide chlorhydrique 5 p. 100 et à l'eau, séchée sur SO_4Mg et fractionnée.

Un seul essai ayant été effectué pour chaque cas, il est probable qu'on peut facilement augmenter les rendements indiqués. Les esters contiennent des produits azotés longs à éliminer par lavage avec HCl dilué. Ils sont la cause d'un indice de réfraction plus élevé que celui des alcoxyesters obtenus directement par addition d'alcool sur les méthacrylates.

Saponification des alcoxyisobutyrates. — On saponifie à froid par 2 jours de contact de l'ester (10 g) avec une solution hydroalcoolique de NaOH. Après neutralisation de l'alcalinité et addition d'eau, on distille l'alcool sous vide. On acidifie par HCl dilué, la couche d'alcoxyacide est décantée et la solution aqueuse est extraite à l'éther. Les solutions organiques réunies sont séchées sur SO_4Mg. Après distillation de l'éther, on fractionne sous vide. Les rendements pour les acides méthoxy et éthoxy sont respectivement de 76 p. 100 et 61,8 p. 100. L'acide phénoxyisobutyrique est obtenu par chauffage sous reflux du phénoxyisobutyrate de méthyle impur avec de la soude alcoolique ou de la soude concentrée. Il est recristallisé dans l'eau.

Dérivés cristallisés des acides alcoxyisobutyriques. — Les anilides et les p-toluidides sont préparés à partir des esters par la méthode

de Bodroux (3), les esters *p*-bromophénacyliques à partir des acides par la méthode classique au moyen de bromure de *p*-bromophénacyle.

L'amide méthoxyisobutyrique est obtenu par ammoniolyse de l'ester méthylique. Ce dernier est secoué pendant 2 jours avec de l'ammoniaque concentrée jusqu'à disparition de la couche d'ester. Après évaporation de l'eau et séchage du liquide restant sur SO_4H_2 sous vide, on distille. La fraction 130°-132° sous 18 mm se solidifie après 2 semaines. Elle est purifiée par dissolution dans l'éther de pétrole et séparation de la couche liquide inférieure formée à —20°. Celle-ci se prend en masse à —80°. Après séchage, le point de fusion est de 42°-42°5.

$CH_3OCH_2CH(CH_3)COO$*n*-C_4H_9 **pur.** — On prépare $CH_3OCH_2CH(CH_3)COCl$ (10) par action de $SOCl_2$ sur $CH_3OCH_2CH(CH_3)COOH$. Après élimination de $SOCl_2$, le chlorure d'acide attendu distille à 59° sous 35 mm. Il distille à pression ordinaire à 142° avec décomposition. On fait réagir 10 g de chlorure d'acide selon Houben sur le magnésien $MgBr(O$*n*-$C_4H_9)$. On isole à 81°-83° sous 15 mm, 6,5 g (rdt : 53,8 p. 100) de $CH_3OCH_2CH(CH_3)COO$*n*-C_4H_9. L'anilide préparé à partir de l'ester par la méthode de Bodroux cristallise immédiatement et fond à 89°5-90°5.

Action de *n*-C_4H_9OH **sur** $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$. — 50 g de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ stabilisé avec 0,5 g d'hydroquinone, sont abandonnés 24 heures avec 38 g de *n*-C_4H_9OH sur lequel on a fait réagir 1 g de K. On chauffe encore 8 heures au bain-marie, neutralise par l'acide acétique, filtre et fractionne trois fois. On obtient :

— à 64°-66° à pression ordinaire, 2,5 g d'un azéotrope de CH_3OH et de 84,5 p. 100 $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ (11) ;

— à 45°-48° sous 20 mm, 3,5 g de produit piquant, non examiné ;

— à 58°-61° sous 20 mm, 16,3 g de $CH_2=C(CH_3)COO$*n*-C_4H_9, passant à pression ordinaire à 158°-160°, n_D^{19} : 1,422. Rdt : 23 p. 100 ;

— à 80°-82° sous 17 mm, 12,7 g d'un mélange (V) et (VI) :

$$CH_3OCH_2CH(CH_3)COO\text{-}n\text{-}C_4H_9 + n\text{-}C_4H_9OCH_2CH(CH_3)COOCH_3.$$

Rdt : 14,6 p. 100 ;

— à 119°-123° sous 17 mm, 6,3 g de *n*-$C_4H_9OCH_2CH(CH_3)COO$*n*-C_4H_9. Rdt : 3 p. 100 ;

— à 147°-167° sous 17 mm, 8,5 g d'un composé non examiné, probablement du dimère ;

— le résidu partiellement solide, 12,5 g, est du polymère.

Action de CH_3OH sur $CH_2=C(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$. — On fait réagir comme précédemment 1 mol-*g* d'ester butylique avec 3 mol-*g* de CH_3OH et 3 *g* Na. Après neutralisation de l'alcalinité par HCl, on distille environ 55 *g* CH_3OH ayant l'odeur du $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$. Le résidu brun, en partie solide, lavé plusieurs fois à l'eau, mélangé aux extraits éthérés de la solution aqueuse et séché sur SO_4Mg, donne les fractions :

— à 68° sous 120 mm environ, 38,9 *g* de butanol qui passe à pression atmosphérique à 115°-118°, $n_D^{19,5}$: 1,400. Rdt : 52,3 p. 100 ;

— à 68°-84° sous 120 mm, 6,4 *g*, n_D^{19} : 1,406 ;

— à 84° sous 120 mm, 25 *g* de $CH_3OCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, n_D^{19} : 1,406 et distillant à pression atmosphérique à 146°-149°. Les deux dernières fractions représentent 23,8 p. 100 de la théorie ;

— à 53°-57° sous 14 mm, 7,5 *g* de $CH_2=C(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$ passant vers 160° à pression ordinaire. Une partie importante de ce composé est perdue par polymérisation ;

— à 80°-82° sous 14 mm, 43,5 *g* de mélange V + VI, n_D^{20} : 1,4155. Rdt : 25 p. 100 ;

— à 110°-114° sous 14 mm, 4,3 *g* de $n\text{-}C_4H_9OCH_2CH(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$, n_D^{19} : 1,423. Rdt : 1,98 p. 100. Le résidu noirâtre 11,5 *g* est du polymère.

Les mélanges des esters V et VI, obtenus dans les essais précédents, ont les mêmes points d'ébullition, indices de réfraction n_D^{15} : 1,417 ; densités : d_4^{13} : 0,931 et indices de saponification 321. Par saponification on peut isoler après élimination des alcools de la fonction ester, de l'acide méthoxyisobutyrique et du butanol provenant de la décomposition de l'acide β-butoxyisobutyrique. L'anilide préparé à partir du mélange est huileux, alors que $CH_3OCH_2CH(CH_3)COOC_4H_9$ pur donne facilement le méthoxyisobutyranilide cristallisé. Ce n'est qu'après 2 semaines que des cristaux se séparent qui après recristallisation dans l'eau et le benzène fondent à 89°5-90°5 comme $CH_3OCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_5$.

Action de C_6H_5OH sur $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$. — 1,5 mol-*g* de phénol fondu sur laquelle on a fait réagir 1 *g* de K, est chauffée à 120° avec 1 mol-*g* de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ stabilisé à l'hydroquinone. Après neutralisation par l'acide acétique, distillation de l'excès de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$, dissolution du résidu dans l'éther, extraction du phénol à froid par de la soude, séchage de la solution éthérée sur SO_4Mg et distillation de l'éther, on isole par fractionnement d'abord du phénol puis à 130°-135° sous 19 mm, 11 *g* de phénoxyisobutyrate de méthyle impur.

Réversibilité de la réaction d'addition. — La perte d'alcool se manifeste à la saponification des esters alcoxylés. Elle cause une notable baisse de rendement par chauffage prolongé de l'ester en présence d'acide ou de soude. On peut également montrer directement l'enlèvement de l'alcool. 10 g de $CH_3OCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ sont chauffés en présence de H_2SO_4 concentré (0,5 cm^3) ou de CH_3ONa (2 g) dans un ballon muni d'une colonne à distiller avec tête à reflux total et séparateur. On sépare lentement vers 64° un mélange de CH_3OH et de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$. Le résidu (4 à 7 g) est partiellement polymérisé.

Action de CH_3ONa sur $CH_2BrCH(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$. — A 6,4 g de CH_3ONa suspendu dans 50 cm^3 d'éther anhydre on ajoute peu à peu 22,3 g d'ester de manière à maintenir une légère ébullition de l'ester. On laisse encore 2 jours à température ordinaire. Les bromures déposés sont dissous dans l'eau et la solution éthérée lavée à l'eau, séchée sur Cl_2Ca, est distillée et fractionnée. On isole :

a) à 35°-52° sous 16 mm, 5,7 g qui à pression ordinaire sont séparés en 0,8 g (Rdt : 10,8 p. 100) de butanol passant à 115°-120° et en 3,1 g d'un mélange de $CH_3OCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ et de $CH_2=C(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$ passant à 140°-155° ;

b) à 85° sous 16 mm, 4,5 g (Rdt : 25,9 p. 100) du mélange V + VI ;

c) à 105° sous 16 mm, 1,1 g (4,9 p. 100) de $CH_2BrC(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$.

Dans le deuxième essai, le CH_3ONa (5,4 g) suspendu dans 50 cm^3 d'éther est refroidi à 3° et l'ester (22,3 g) dilué par 50 cm^3 d'éther est ajouté goutte à goutte de manière à maintenir cette température. On laisse revenir en 12 heures à température ordinaire, neutralise par quelques gouttes de CH_3COOH et opère comme précédemment. Le fractionnement donne :

a) vers 100°, 1 g de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$;

b) à 108°-115°, 3,3 g de $n\text{-}C_4H_9OH$;

c) à 158°-161°, 7,2 g de $CH_2=C(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$;

d) à 97° sous 15 mm, 2,1 g de $CH_2BrCH(CH_3)COOn\text{-}C_4H_9$.

Action de C_6H_5ONa sur $CH_2BrCH(CH_3)COOCH_3$. — On abandonne pendant 3 jours à température ordinaire un mélange de 18,1 g d'ester et 12 g de C_6H_5ONa. On dilue avec de l'éther, on dissout les sels dans l'eau et opère comme précédemment. On obtient 6 g de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ passant à 100°, 6,9 g de phénol passant à 81° sous 19 mm et un résidu de 0,1 g.

CHAPITRE II

ACTION DES AMINES

Les amines ont une certaine analogie avec les alcools. Elles peuvent, comme eux, s'additionner sur la double liaison éthylénique activée. Le radical amine se fixant sur le carbone en β par rapport au groupe activant, l'addition conduit dans notre cas aux β-aminoisobutyrates (I).

Les amines peuvent également agir sur la fonction ester. Cette aminolyse permet d'envisager la formation d'amides méthacryliques (III). Par superposition des deux réactions, les aminoisobutyramides (II) sont obtenus.

Aucune étude systématique n'a été effectuée dans la série méthacrylique Cependant on connaît quelques résultats isolés : addition de CH_3NH_2 (12) et de pipéridine (13) sur les esters méthylique ou éthylique, de $C_6H_5NH_2$ (14) sur l'acide ou l'amide, action de l'urée (15) sur l'ester. Enfin récemment des chercheurs tchèques (16) mais postérieurement à nos publications préliminaires (17) (18) et sans doute sans connaître nos travaux, ont examiné en milieu alcoolique et aqueux la fixation de quelques amines sur l'ester. Cependant ils n'ont pas effectué l'étude systématique sur l'enchaînement des différentes réactions possibles.

Nous avons pu établir que l'addition (I) est le phénomène primaire. Il est suivi de l'aminolyse. L'aminoamide (II) subit une réaction d'élimination avec formation d'amide acrylique (III).

Cette filiation ne ressort non plus de la bibliographie touffue concernant l'action d'amines sur les autres esters α-éthyléniques. Cependant la formation des trois types de produits a été observée. L'addition d'amines aliphatiques ou hétérocycliques plus aisée que celle des alcools a lieu sans catalyseur. Les amines aromatiques s'additionnent plus difficilement. Il faut une température élevée et l'emploi d'un catalyseur, en général acide, ou d'un solvant fournisseur de protons. L'addition est influencée par la structure de l'amine et de l'ester. Elle est un peu plus difficile pour une amine à chaîne carbonée allongée et franchement plus difficile pour une ramification de cette dernière. Mais le même encombrement créé sur l'ester par la substitution d'un radical alcoyle ou aryle à l'H porté par le système éthylénique a un effet beaucoup plus important.

L'addition apparaît en général plus facile que la substitution. Quant aux amides non saturés, ils sont obtenus dans des conditions expérimentales brutales.

Notre étude s'est limitée à des amines secondaires pour éviter la

complication de la formation de plusieurs composés d'addition. Nous avons choisi la pipéridine fortement basique (K_{25} 1,3.10^{-3}) mais peu encombrée stériquement et la diéthylamine qui a à peu près la même constante d'ionisation (K_{25} 0,93.10^{-3}) mais dont l'encombrement est beaucoup plus grand. Nous y avons ajouté l'aniline dont le deuxième hydrogène est peu réactif et qui se comporte pratiquement comme une amine secondaire. Sa basicité (K_{25} 4,0.10^{-10}) et son encombrement sont faibles. Enfin l'éthylaniline sera un exemple de base aromatique faible et d'encombrement plus élevé.

Action de la pipéridine. — La différence de réactivité entre la double liaison et la fonction ester est grande. Aussi est-il possible d'isoler les trois produits prévus.

Addition. — Dès la température ordinaire une molécule de pipéridine se fixe sur $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ par une réaction faiblement exothermique. $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, est isolé par distillation sous 18 mm avec un rendement de 90 p. 100. L'addition a également lieu vers 100°.

Cette addition est réversible. En effet, en distillant l'aminoester à 155°/80 mm il se décompose en $C_5H_{10}NH$ et $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$. Cet enlèvement de pipéridine se fait plus facilement par chauffage de l'aminoester en présence d'acides par exemple de PO_4H_3.

L'analyse et les propriétés de $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ concordent avec celles du composé obtenu par synthèse à partir de pipéridine et de $CH_2BrCH(CH_3)COOCH_3$. L'étude des vitesses de réaction montre que l'aminoester s'est formé non pas par un remplacement direct de l'halogène (19), mais par déshydrohalogénation et addition de l'amine sur la double liaison. C'est donc un mécanisme analogue à celui que nous avons vu pour l'action des alcoolates sur les β-bromoisobutyrates.

Substitution. — Ce n'est que vers 100° qu'intervient une deuxième molécule de pipéridine avec formation d'aminoamide :

$$C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3 + C_5H_{10}NH \rightarrow C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CONC_5H_{10} + CH_3OH$$

L'alcool méthylique formé par une réaction très lente est enlevé par distillation au fur et à mesure de sa formation. Ce procédé a l'avantage d'éviter des températures élevées causant une forte décomposition de l'aminoester ou de l'aminoamide. En fait, malgré nos précautions l'aminoamide est toujours accompagné de quantités variables de pipéridide méthacrylique. Cependant par distillation sous vide poussé (1-2 mm) on arrive à isoler l'aminoamide pur.

Amide non saturé. — Par chauffage vers 200°, (II) se décompose totalement :

$$C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CONC_5H_{10} \rightarrow CH_2=C(CH_3)CONC_5H_{10} + C_5H_{10}NH.$$

Le méthacroylpipéridide est identifié par analyse et par comparaison aux composés de synthèse obtenus à partir de (3) :

$$CH_2=C(CH_3)COCl + C_5H_{10}NH \quad \text{ou} \quad C_5H_{10}NMgBr + CH_2=C(CH_3)COOCH_3.$$

Ainsi il est démontré que des deux fonctions capables de réagir sur l'amine, c'est le groupe éthylénique qui est saturé avant la réaction de la fonction ester.

Les amides non saturés ne se forment pas d'une façon primaire, mais résultent d'une dissociation.

Action de la diéthylamine. — Cette amine dont l'action est moins aisée permet de confirmer les conclusions précédentes.

A température ordinaire $(C_2H_5)_2NH$ n'agit pratiquement pas. Ici apparaît nettement la différence de réactivité des méthacrylates et des acrylates. Ces derniers (20) réagissent avec un rendement de 95 p. 100. L'addition a lieu en milieu alcoolique (16) à température ordinaire.

$(C_2H_5)_2NH$ ne se fixe sur $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ sans solvant que vers 120° et $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ est isolé avec un rendement de 65,5 p. 100. L'addition de l'amine est réversible. La dissociation est déjà sensible à 150°.

A 200° l'action de l'amine sur la fonction ester coïncide avec une régénération partielle de la double liaison. On isole 22,5 p. 100 de $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)CON(C_2H_5)_2$ et 28 p. 100 de polymère de $CH_2=C(CH_3)CON(C_2H_5)_2$.

La dissociation de l'aminoamide diéthylique est lente même à 280°. L'aminoamide apparaît donc plus stable que le type ester. D'autre part il est plus stable que le pipéridinopipéridide qui est totalement décomposé à 200°.

Action de l'aniline. — Howton (12) signale son inertie vis-à-vis des méthacrylates. Cependant nous avons eu une réaction vers 200° en tube scellé. On isole 6,2 p. 100 de $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, 17,6 p. 100 de $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_5$ et 2,7 p. 100 de $CH_2=C(CH_3)CONHC_6H_5$. La catalyse acide favorise l'addition. L'emploi d'acide acétique permet d'abaisser la température de réaction à 125° et de diminuer les proportions d'aminoamide et d'amide non saturé. Par contre le rendement en aminoester est doublé.

L'enlèvement d'aniline de l'aniloester ne se fait pas sous l'action de la chaleur. La régénération de la double liaison est donc encore

plus difficile que pour le diéthylaminoester. La difficulté du départ thermique de l'amine des aminoesters et des aminoamides est dans l'ordre décroissant : aniline > diéthylamine > pipéridine. C'est là, l'ordre de la difficulté d'addition. On peut donc conclure que la régénération de la double liaison est d'autant plus facile que l'addition est plus aisée.

Action de l'éthylaniline. — Par chauffage à 200° en tube scellé aucun des composés du type aminoester ou aminoamide n'a pu être décelé. L'amide non saturé, connu, présent en trop faible quantité, n'a pu être isolé qu'à l'état impur. L'addition a dû avoir lieu d'après le mécanisme admis.

Il est donc démontré que la facilité de l'addition des amines dépend à la fois de la basicité et de l'encombrement moléculaire. Des deux amines, de même basicité, la pipéridine et la diéthylamine, mais d'encombrement moléculaire différent, c'est la pipéridine qui est la plus réactive. La pipéridine beaucoup plus basique que l'aniline, mais de même encombrement qu'elle, est beaucoup plus réactive.

Les amines étudiées présentent donc une facilité d'addition nettement décroissante dans l'ordre :

pipéridine > diéthylamine > aniline > éthylaniline.

Propriétés chimiques des β-aminoisobutyrates. — Elles correspondent à celles de la fonction amine et à celles de la fonction ester.

La fonction amine est redevable de la possibilité de dosage par alcalimétrie du moins pour les aminoesters fortement basiques et de la formation de composés d'addition. La titration alcalimétrique doit cependant être effectuée en milieu alcoolique absolu à cause de la facile hydrolyse des aminoesters par l'eau. Des composés d'addition préparés : picrate, oxalate acide, chlorhydrate, c'est le picrate qui est le plus intéressant. Il est facile à obtenir, à purifier et sert à caractériser les aminoesters. D'autre part l'addition de pipéridine sur les méthacrylates étant aisée et l'excès d'amine facile à éliminer, le picrate de l'aminoester permet également de caractériser l'ester non saturé.

Les propriétés examinées dues à la fonction ester, sont la facilité d'hydrolyse et pour $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ sa possibilité de réduction par la méthode de Bouveault et Blanc.

Les esters pipéridino- et diéthylaminoisobutyriques sont déjà saponifiés par agitation avec de l'eau à température ordinaire. Le premier est même sensible à l'humidité atmosphérique. L'ester dépose à la longue un solide qui est l'aminoacide impur. L'anilinoester en opposition avec les deux esters précédents, reste inchangé même par ébullition avec l'eau ou par chauffage en tube scellé à 140°. Ainsi l'in-

fluence de la différence de basicité des amines se répercute également sur la facilité d'hydrolyse de la fonction ester. Il faut supposer que l'alcalinité de l'ester catalyse l'hydrolyse.

La méthode de Bouveault et Blanc est applicable aux aminoesters à fonction amine tertiaire. Nous avons isolé $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CH_2OH$ avec un rendement de 63 p. 100. L'addition des amines sur les esters acryliques étant facile, nous avons là un moyen commode pour préparer les β-aminopropanols dont les esters benzoïques sont susceptibles d'applications thérapeutiques. L'aminoalcool donne, grâce à la fonction amine, des composés d'addition et grâce à la fonction alcool, un dérivé benzoylé dont le chlorhydrate, isolé, est neutre au tournesol.

Voici les **constantes des composés isolés.** Ils sont inconnus sauf l'anilide méthacrylique et le β-anilinoisobutyranilide.

$C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$; $(C_{10}H_{19}O_2N)$; Eb_{18} : 102°-103°, d_4^{24} : 0,9618. n_D^{24} : 1,4488, R. M. théor. : 51,79, R. M. tr. : 51,59 — chlorhydrate, $(C_{10}H_{20}O_2NCl)$, F : 156° — picrate, $(C_{16}H_{22}O_9N_4)$, F : 103° — oxalate acide, $(C_{12}H_{21}O_6N)$, F : 136°, $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOH$, $(C_9H_{17}O_2N)$, F : 108° — chlorhydrate, $(C_9H_{18}O_2NCl)$, F : 162°-163° — $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CH_2OH$, $(C_9H_{19}ON)$, Eb_{13} : 100°, $d_4^{14,5}$: 0,9311, $n_D^{14,5}$: 1,467, R. M. théor. : 47,05, R. M. tr. : 46,83 — chlorhydrate, $(C_9H_{20}ONCl)$, F : 145°-146° — picrate, $(C_{15}H_{22}O_8N_4)$, F : 107° — iodométhylate, $(C_{10}O_{22}ONI)$, F : 92°-95° — $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CH_2OOCC_6H_5.HCl$, $(C_{16}H_{24}O_2NCl)$, F : 191° — $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CONC_5H_{10}$, $(C_{14}H_{26}ON_2)$, F : 44°-45°, Eb_2 : 150°-154° — chlorhydrate, $(C_{14}H_{27}ON_2Cl)$, F : 189°-190° — picrate, $(C_{20}H_{29}O_8N_5)$, F : 128° — oxalate acide, $(C_{16}H_{28}O_5N_2)$, F : 146° — $CH_2=C(CH_3)CONC_5H_{10}$ (3), Eb_{16} : 117°, $d_4^{23,5}$: 0,9826, $n_D^{23,5}$: 1,487 — $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, $(C_9H_{19}O_2N)$, Eb_{15} : 77°, d_4^{22} : 0,9005, n_D^{22} : 1,425, R. M. théor. : 49,37, R.M. tr. : 49,17 — picrate, $(C_{15}H_{22}O_9N_4)$, F : 90°-90°5 — $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COOH$, $(C_8H_{17}O_2N)$, F : 84°-86° — $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)CON(C_2H_5)_2$, $(C_{12}H_{26}ON_2)$, Eb_{15} : 127°-128°, d_4^{24} : 0,889, n_D^{24} : 1,453, R. M. théor. : 65.5, R. M. tr. : 65,14 — $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, $(C_{11}H_{15}O_2N)$, Eb_{15} : 152°, d_4^{17} : 1.075, n_D^{17} : 1,5375 — oxalate acide, $(C_{13}H_{17}O_6N)$, F : 120° — $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_5$, $(C_{16}H_{18}ON_2)$, F : 122° — $CH_2=C(CH_3)CONHC_6H_5$, $(C_{10}H_{11}ON)$, F : 87°.

Partie expérimentale.

β-Pipéridinoisobutyrate de méthyle. — 100 g de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ sont ajoutés à 170 g de pipéridine. La température monte à 40°. On abandonne 24 heures. Un dosage des doubles liaisons au bromure-bromate montre qu'il reste environ 3 p. 100 de l'ester primitif. Par distillation sous un vide de 60 mm on recueille 79 g, soit 93 p. 100

de l'excès de pipéridine et puis sous un vide de 18 mm entre 99° et 102° l'aminoester (169 g ; rdt : 91 p. 100).

Ce dernier est un liquide incolore qui jaunit à la lumière et même à l'obscurité. A la longue, par suite de l'influence de l'humidité atmosphérique, un solide, l'acide pipéridinoisobutyrique se dépose.

L'azote ne peut être dosé par la méthode de Kjeldahl. Par contre les dosages selon Dumas sont corrects. Le dosage alcalimétrique de l'aminoester dissous dans l'alcool par HCl $n/10$ aqueux donne par suite de l'hydrolyse de l'ester un défaut de 8-18 p. 100 par rapport à la théorie. Ceci même quand toutes les solutions sont refroidies. Un dosage correct avec une erreur de 0,2 p. 100 est obtenu avec HCl alcoolique $n/10$ préparé par dissolution de HCl gazeux dans l'alcool absolu et dont le facteur est déterminé par gravimétrie.

β-Pipéridino, α-méthylpropanol. — La réduction selon Bouvault et Blanc est effectuée sur 37 g de β-pipéridinoisobutyrate de méthyle. On obtient 20 g d'aminoalcool distillant à 105°-106°/16 mm (Rdt : 63,5 p. 100). Le chlorhydrate hygroscopique est purifié par dissolution dans de l'alcool absolu et reprécipitation par de l'éther anhydre. Le picrate est recristallisé dans l'eau. L'iodométhylate, même après une recristallisation dans l'alcool et trois précipitations par l'éther de sa solution alcoolique, n'a pas encore un point de fusion net (F : 92°-95°). Cependant la teneur en iode correspond à la théorie. Le chlorhydrate du benzoate du β-pipéridino, α-méthylpropanol, obtenu par mélange de solutions éthérées d'aminoalcool (1,5 g) et de chlorure de benzoyle (1,4 g) est recristallisé dans l'alcool. F : 191° ; Rdt : 63 p. 100.

Action de la pipéridine sur $CH_2BrCH(CH_3)COOCH_3$. — A 9 g d'ester bromé dissous dans 25 cm³ d'éther anhydre on ajoute 8,5 g de pipéridine. Après chauffage de 2 heures au bain-marie, le bromhydrate de pipéridine précipité est séparé par filtration. Le filtrat débarrassé de l'éther donne par distillation sous un vide de 80 mm d'abord 1,3 g de pipéridine et ensuite 4,5 g de $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ passant à 97°-99°/17 mm. Rdt : 45 p. 100. Le picrate de l'aminoester fond à 104° et l'aminoacide résultant d'une hydrolyse fond à 108°.

β-Pipéridinoisobutyropipéridide et pipériride de l'acide méthacrylique. — Un mélange de 100 g $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ et de 100 g de pipéridine anhydre est abandonné 24 heures. On chauffe ensuite pendant 40 heures dans un ballon surmonté d'une bonne colonne de manière à avoir une légère distillation. On recueille ainsi 57,5 g de liquide qui fournit à la redistillation 15,9 g (49,5 p. 100) de CH_3OH. Cependant à cause de la durée de l'essai et de la volatilité de l'alcool,

la proportion de ce dernier réellement formé est plus importante. Le reste est de la pipéridine et $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (11,1 g soit 34,7 p. 100 de la théorie). L'aminoester est probablement formé par la recombinaison de la pipéridine et du méthacrylate distillés.

Le produit de la réaction est fractionné sous vide. On recueille encore 8 g (soit 4,3 p. 100) de $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ et ensuite à 117° sous 16 mm, 74 g soit 48,2 p. 100 de la théorie de $CH_2=C(CH_3)CONC_5H_{10}$. Enfin on distille sous un vide de 1 mm. Après une fraction intermédiaire de 8,4 g le pipéridinoisobutyropipéridide passe à 125°/1 mm. Poids : 75,5 g. Rdt : 31,7 p. 100. Les chiffres de rendement indiqués varient d'un essai à l'autre.

L'aminoamide cristallise après redistillation sous vide de 1 mm. Après trois cristallisations dans l'acétone froid, le point de fusion est de 44°-45°. Ce composé est identifié par analyse et par son chlorhydrate, picrate et oxalate acide. L'amide non saturé est identifié par comparaison avec le produit de synthèse (3).

β-Diéthylaminoisobutyrate de méthyle. — 53 g de $(C_2H_5)_2NH$ et 73 g de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ sont chauffés pendant 15 heures en tube scellé à 120°. La séparation est faite par fractionnement. On obtient à pression ordinaire 16 g de $(C_2H_5)_2NH$, sous un vide de 80 mm 20 g de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ et 82,2 g (Rdt : 65 p. 100) de $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ passant à 77°-79°/15 mm.

β-Diéthylaminoisobutyrodiéthylamide. — 20 g d'aminoester et 18 g de $(C_2H_5)_2NH$ sont chauffés pendant 48 heures en tube scellé à 200°. $(C_2H_5)_2NH$ en excès est éliminé par distillation à pression ordinaire. La séparation du mélange restant est basée sur les propriétés suivantes : l'aminoester est facilement hydrolysable, l'aminoamide est lié par HCl dilué tandis que l'amide non saturé ne l'est pas. En conséquence le mélange est agité 2 heures avec HCl dilué. L'amide non saturé est extrait à l'éther qui, après séchage sur SO_4Mg et distillation, ne laisse qu'un solide blanc, soluble dans l'eau, contenant de l'azote et que nous considérons comme le polymère de $CH_2=C(CH_3)CON(C_2H_5)_2$. Poids : 4,6 g soit 28 p. 100 de la théorie. La solution aqueuse contenant de l'aminoacide et l'aminoamide est alcalinisée par NaOH et extraite à l'éther. Après séchage, élimination de l'éther, on obtient à 127°-128°/15 mm 5,5 g (Rdt : 22,5 p. 100) de $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)CON(C_2H_5)_2$, dont l'azote est dosé selon Kjeldahl.

Action de l'aniline sur $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$. Sans addition de catalyseur. — 25 g de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ stabilisé avec 0,1 p. 100

d'hydroquinone et 25 g d'aniline sont chauffés en tube scellé à 200° pendant 60 heures. La masse visqueuse brune contient :

$C_6H_5NH_2$, $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$, $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)CONHC_6H_5$, $CH_2=C(CH_3)CONHC_6H_5$

et des polymères. Sa séparation est basée sur l'insolubilité des polymères dans l'éther, l'insolubilité de $CH_2=C(CH_3)CONHC_6H_5$ dans HCl dilué et la solubilité des autres composés dans cet acide. En conséquence la solution éthérée débarrassée des polymères (7,1 g) est agitée avec HCl dilué. La couche éthérée, séchée sur SO_4Mg, donne après élimination de l'éther un résidu de 5,7 g qui distillé sous vide (15 mm) passe sans point d'ébullition déterminé en donnant 0,5 g de liquide non examiné, 1,1 g de $CH_2=C(CH_3)CONHC_6H_5$ qui après recristallisation fond à 86° et un résidu poisseux (2,1 g). La solution acide obtenue précédemment est alcalinisée. La couche supérieure noire est décantée. La solution aqueuse est encore extraite à l'éther. Les solutions organiques réunies sont séchées sur KOH solide. Après élimination de l'éther, le résidu noir (20,7 g) se prend après quelques jours en masse pâteuse. On dilue avec de l'éther de pétrole et on chauffe à ébullition. L'aminoanilide insoluble, éliminé par filtration (11,2 g. ; Rdt : 17,6 p. 100 par rapport à $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$) fond à 121° après deux recristallisations dans le benzène et l'alcool très dilué. La solution dans l'éther de pétrole laisse par évaporation un résidu (7,7 g) qui, distillé sous vide, donne 2,6 g d'aniline (95°-100°/16 mm) et 3,0 g (Rdt : 6,2 p. 100) d'anilinoisobutyrate de méthyle (154°-156°/16 mm).

Essai en présence d'acide acétique. — 100 g de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$, 93 g d'aniline et 25 g de CH_3COOH sont chauffés pendant 30 heures sous reflux. L'excès de méthacrylate (70 p. 100) et d'aniline (57,5 p. 100) est distillé. $C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ passe à 150°-157°/15 mm (35 g) mais entraîne une grande partie d'acétanilide qui cristallise et qui est séparée par filtration. L'aminoester est redistillé (23,3 g). Rdt : 12 p. 100. Un autre essai a donné 18 p. 100.

Action de l'éthylaniline. — L'amine (24,2 g) et l'ester (10 g) sont chauffés en tube scellé pendant 87 heures. La séparation analogue à celle dans le cas de l'aniline ne donne pas d'ester ou d'amide aminé, mais 1,1 g de $CH_2=C(CH_3)CON(C_2H_5$ impur (160°-180°/20 mm)). Point d'ébullition d'après la bibliographie 161°/20 mm.

Dérivés cristallisés. — Les techniques habituelles sont employées. Les détails sont donnés ailleurs (1).

Enlèvement d'amine des composés β-aminés.

$C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (5,6 g) est chauffé vers 130° dans un ballon maintenu sous un vide de 80 mm. Les vapeurs sont recueillies dans de l'acide sulfurique refroidi, destiné à lier la pipéridine et à empêcher sa recombinaison avec l'ester non saturé. La couche supérieure formée est du $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$ (2,4 g. Rdt : 80 p. 100). La solution aqueuse donne après alcalinisation : 1,8 g (Rdt : 70 p. 100) de pipéridine dont le picrate fond à 150°.

Par chauffage de l'aminoester (8 g) avec PO_4H_3 à 85 p. 100 (10 g) on obtient facilement un distillat qui après addition de Cl_2Ca donne une couche supérieure de $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$.

$(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (3 g) par chauffage à 150° et distillation lente à travers une colonne Vigreux donne 0,9 g d'amine (Rdt : 66 p. 100) et 1,1 g de $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$ (Rdt : 63,5 p. 100).

L'anilinoester par chauffage et distillation sous vide ne perd pas d'aniline.

$C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)CONC_5H_{10}$ (7 g) par chauffage à 150° et lente distillation donne 2,5 g de pipéridine et 3,9 g de $CH_2 = C(CH_3)CONC_5H_{10}$.

$(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)CON(C_2H_5)_2$ (1,8 g) doit être chauffé à 280° pour donner un distillat d'où l'on isole 0,5 g (80 p. 100) de diéthylamine.

Hydrolyse des aminoesters. — $C_5H_{10}NCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (10 g) est secoué avec 50 cm³ d'eau froide. Après 4 heures, la couche d'ester a disparu. La solution aqueuse n'est plus basique à la phénolphtaléine. L'alcool formé et l'eau sont éliminés sous vide. Le solide jaune restant (9,1 g) est séché sous vide sur Cl_2Ca. Après plusieurs recristallisations pénibles dans $CHCl_3$, le point de fusion est de 108°. Un séchage sous vide à 80° ne le change pas et montre qu'il n'y a pas d'hydrate. L'aminoacide est très hygroscopique. Le chlorhydrate est obtenu par chauffage sous reflux de l'ester (5 g) avec 25 cm³ HCl dilué. Par évaporation au bain-marie on obtient un chlorhydrate blanc (5,3 g, rdt : 95 p. 100). Il est facilement purifié par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'éther. La solution aqueuse est acide.

$(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)COOH$, blanc, est obtenu et purifié comme le pipéridinoacide.

$C_6H_5NHCH_2CH(CH_3)COOCH_3$ n'est pas hydrolysé par chauffage avec de l'eau en tube scellé à 144°.

CHAPITRE III

ACTION DE QUELQUES ALCOOLATES SUR LES ISOBUTYRATES MÉTHYLIQUES αβ-HALOGÉNÉS

L'action d'alcoolates alcalins sur $CH_2XCX(CH_3)COOCH_3$ où X = Cl ou Br, permet d'envisager des réactions de déshydrohalogénation, de remplacement de l'halogène avec formation d'esters isobutyriques α ou β-alcoxylés, αβ ou ββ-dialcoxylés ou alcoxyméthacryliques et enfin des réactions diverses telles que l'alcoolyse, la condensation, la polymérisation. La bibliographie étendue aux ester, acide, cétone, aldéhyde αβ-dihalogénés fait ressortir la possibilité de tous les cas envisagés. Mais pour la série isobutyrique, il n'y a pas d'indications sauf celle de deux brevets (21) concernant l'action d'agents alcalins sur $CH_2ClCCl(CH_3)CN$ et celles (22) très sommaires de l'action de C_2H_5ONa sur $CHBr=C(CH_3)COOH$.

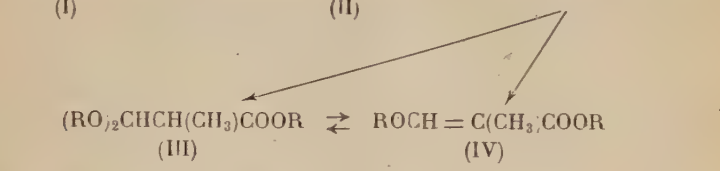
Notre étude a montré que l'action de 1 mol-g d'alcoolate sur les esters dihalogénés produit une déshydrohalogénation avec formation d'esters β-halogénométhacryliques et que l'action d'une 2e mol-g d'alcoolate aboutit à un mélange de ββ-dialcoxyisobutyrates et de β-alcoxyméthacrylates. Les alcoolates utilisés sont CH_3ONa, C_2H_5ONa, $(CH_3)_3COK$ et C_6H_5ONa.

Action de 1 mol-g d'alcoolate. — L'halogène tertiaire est attaqué par déshydrohalogénation.

$$CH_2XCX(CH_3)COOCH_3 \xrightarrow{-HBr} CHX=C(CH_3)COOR.$$

L'éthylate donne par une alcoolyse simultanée, l'ester éthylique (Rdt : 52 p. 100). Les meilleurs rendements sont obtenus en évitant à chaque instant, par contrôle de l'alcalinité, un excès d'alcoolate. Ce dernier ne réagit dans ce cas que faiblement sur les méthacrylates β-halogénés formés. Les esters dichlorés étant moins réactifs que les dibromés, la déshydrohalogénation se fait plus lentement. RONa attaque davantage l'ester non saturé. Aussi le rendement de 20 p. 100 pour $CHCl=C(CH_3)COOCH_3$ est-il moins élevé que celui de 73 p. 100 pour $CHBr=C(CH_3)COOCH_3$. Avec le *t*-butylate de potassium à fort encombrement moléculaire, on pouvait, comme pour les méthacrylates et les acétals céténiques (23) espérer éviter l'attaque de l'ester non saturé et obtenir ce dernier avec un bon rendement. Mais ce n'est pas le cas. Il en est de même du phénate de sodium qui ne réagit pas à température ordinaire mais à 150°.

Action de 2 mol-g d'alcoolate. — Nous avons établi le mécanisme de réaction suivant :



Le premier stade est la réaction de déshydrohalogénation indiquée. Il est établi non seulement par l'action de 1 mol-g de RONa sur (I) mais également par le fait que l'action de 1 mol-g de RONa sur (II) conduit aux composés III et IV.

Le deuxième stade ne peut être une substitution directe de l'halogène vinylique de (II). En effet aucun exemple de ce genre n'est connu. Il faut envisager une addition de l'alcool sur la double liaison éthylénique de (II). Des exemples de ce type sont nombreux (1) et dans certains cas les composés d'addition ont pu être isolés (24). Mais dans notre étude les composés ROCHXCH(CH_3 COOR trop instables, solubles ou réactifs n'ont pu être saisis.

Dans une troisième et quatrième étape, le composé d'addition peut évoluer de deux manières. Par substitution d'un radical alcoxyl à l'halogène très mobile en β on obtient (III) qui par perte d'alcool donne ensuite (IV). Le composé d'addition peut également subir d'abord une déshydrohalogénation avec formation de IV qui par addition de ROH donne (III). L'obtention d'un mélange des esters (III) et (IV) et la réversibilité de la réaction (III) ⇄ (IV) empêchent de distinguer laquelle des deux directions intervient. Cependant nous estimons que c'est la réaction de substitution qui prédomine. En effet, pour la série des composés méthoxylés, la plus étudiée, le mélange contient toujours de fortes proportions de (III) et l'addition de ROH sur (IV) semble plus difficile que la réaction inverse.

Voici les résultats de nos observations.

Méthylate de sodium. — Le mélange (III) et (IV) obtenu, soit à partir de $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$ ou de $CH_2ClCCl(CH_3)COOCH_3$ ou de $CHBr=C(CH_3)COOCH_3$, contient en général 60-80 p. 100 de (III). Pour l'avoir exempt de produits halogénés il est nécessaire de prendre un léger excès de CH_3ONa par rapport à la théorie ou de faire bouillir à nouveau le mélange avec une nouvelle portion de méthylate.

(IV) a pu être clairement mis en évidence par deux réactions. Sa double liaison se manifeste par addition des halogènes. On isole facilement le composé dichloré $CH_3OCHClCCl(CH_3)COOCH_3$. Le com-

posé dibromé correspondant se forme également mais il est trop instable pour être isolé à l'état pur. D'autre part la fonction ester permet une hydrolyse alcaline avec formation de $CH_3OCH=C(CH_3)COOH$ peu soluble et facilement isolable à l'état cristallisé. Enfin nous verrons plus loin que IV peut être obtenu à l'état pur ce qui a rendu possible une vérification de ses propriétés.

Il n'en est pas de même de (III) dont il a été impossible d'éviter la décomposition partielle avec départ d'alcool pendant la distillation et dont tous les échantillons se sont trouvés mélangés avec plus ou moins d'ester (IV). Ce fait est confirmé par un essai de synthèse selon la réaction de Tschischibabine à partir de $HC(OCH_3)_3$, de Zn et de $CH_3CHBrCOOCH_3$. On obtient avec un faible rendement un mélange de (III) et (IV), d'où il est, de plus, difficile d'éliminer les composés bromés. L'acide $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOH$ correspondant à (III) est obtenu facilement mais ne cristallise pas et n'a pu être purifié. En effet ces acides (25) subissent d'une part une décarboxylation avec formation d'acétal et d'autre part un départ d'alcool avec formation de l'acide correspondant à IV. Il nous a été pourtant possible d'isoler un autre dérivé cristallisé, l'amide $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)CONH_2$ qui est obtenu par action de l'ammoniaque sur le mélange des esters. (III) est attaqué plus vite que (IV).

Enfin l'action de la 2,4-dinitrophénylhydrazine en milieu acide donne un dérivé qui correspond à la fois à (III) par hydrolyse de la fonction acétal et à (IV) par addition d'eau ou d'hydrazine avec départ ultérieur d'alcool :

$$\begin{array}{ll} \text{(III)} \rightarrow & OCHCH(CH_3)COOCH_3 \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad \searrow ArNHN{=}CHCH(CH_3)COOCH_3 \\ \text{(IV)} \nearrow & ArNHNHCH(OCH_3)CH(CH_3)COOCH_3 \nearrow \end{array}$$

Ethylate de sodium. — Les résultats sont analogues à ceux observés précédemment. Mais, en plus, se produit une réaction d'alcoolyse. La synthèse selon Tschitchibabine (26) conduit également à un mélange de (III) et (IV). Nous avons isolé des dérivés du même type que ceux déjà vus.

t-Butylate de potassium. — Le dérivé potassé a été préféré au sodé à cause de sa plus grande solubilité. La constitution du mélange des esters n'a pu être établi avec certitude, mais par distillation du mélange sur du tertiaire butylate nous avons isolé l'ester IV $(CH_3)_3COCH=C(CH_3)COOCH_3$ à l'état pur.

Phénate de sodium. — Nous retrouvons la grande différence de réactivité entre les alcools et le phénol. L'opération doit être effectuée à température élevée. A 150° nous isolons uniquement l'ester IV $C_6H_5OCH=C(CH_3)COOCH_3$ (Rdt : 42 p. 100). La réaction d'alcoolyse

se fait donc difficilement. A côté de la formation de l'ester (IV) attendu, une autre réaction commence à s'amorcer, celle d'enlèvement de brome de $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$ avec formation de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ (Rdt : 3,6 p. 100). Cette déshalogénation n'est pas un fait isolé. Nous avons déjà signalé ailleurs (27) qu'elle se produit sous l'action d'amines tertiaires.

Etude de l'équilibre $III \rightleftarrows IV + ROH$. — Cet équilibre explique la formation simultanée de (III) et (IV) à la fois par action des alcoolates sur les dihalogénoisobutyrates et dans la réaction de Tschischibabine. L'établissement d'un équilibre est montré d'une manière plus directe par le fait que par chauffage prolongé ou par un long abandon du mélange des esters, une légère séparation d'alcool se produit. Cependant on n'arrive jamais à un ester alcoxyméthacrylique pur.

La réversibilité du système entraîne également l'influence des catalyseurs sur la vitesse de transformation. L'exemple de la catalyse alcaline de l'addition des alcools sur les méthacrylates incite à rechercher des catalyseurs acides ou basiques. Ainsi par chauffage avec du bisulfate et en déplaçant toujours l'équilibre dans le sens désiré par distillation de l'alcool formé, nous avons pu préparer d'une manière très commode :

$$CH_3OCH=C(CH_3)COOCH_3 \quad \text{et} \quad C_2H_5OCH=C(CH_3)COOC_2H_5 \text{ purs.}$$

Pour les composés butoxy, leur fragilité conduit à une décomposition de l'ester :

$$(CH_3)_3COCH=C(CH_3)COOCH_3 \rightarrow (CH_3)_2C=CH_2 + OCHCH(CH_3)COOCH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CHO + CO_2 + CH_3OH.$$

Nous caractérisons l'isobutylène et l'aldéhyde propionique.

L'acide sulfurique concentré donne les mêmes résultats que le bisulfate, mais l'emploi de ce dernier est plus commode. Quant à l'acide chlorhydrique aqueux (25) il produit une hydrolyse. Le chauffage avec P_2O_5 en présence ou en absence de bases tertiaires généralement préconisé pour la séparation d'alcool, n'a pas permis d'obtenir l'ester alcoxyméthacrylique pur.

Les catalyseurs basiques sont également efficaces. Il semble que nous ayons été les premiers à signaler que par chauffage d'un ester III avec des alcoolates il est possible d'enlever quantitativement une molécule d'alcool. Récemment d'autres composés alcalins ont été envisagés (28). La catalyse alcaline ne présente pas d'avantages par rapport au bisulfate pour l'obtention des méthoxy- ou éthoxyméthacrylates. Par contre, elle a permis la préparation de $(CH_3)_3COCH=C(CH_3)COOCH_3$ pur.

A côté des enlèvements d'alcools des esters (III), les catalyseurs acides (SO_4H_2) ou basiques (alcoolates) permettent par chauffage avec des alcools, de fixer ceux-ci sur l'ester (IV). Cependant même en répétant l'opération on n'arrive pas à (III) pur.

Acides β-alcoxyméthacryliques. — Ces acides, facilement purifiables, par cristallisation ou sublimation dans le vide, sont stables en milieu alcalin. En milieu acide, les acides méthoxy- et éthoxyméthacryliques (25) sont hydrolysés :

$$ROCH=C(CH_3)COOH \rightarrow ROH + CH_3CH_2CHO + CO_2$$

mais l'acide phénoxy est stable. Il en résulte que par saponification des esters, les acides méthoxy- et éthoxy sont isolés avec de faibles rendements (50 p. 100) et l'acide phénoxy avec un rendement élevé (80 p. 100). L'indice de saponification du phénoxyméthacrylate de méthyle correspond à la théorie, ceux des composés méthoxy et éthoxy sont trop bas, la perte de CO_2 au voisinage de la neutralité causant un virage fuyant avec retour rapide dans la zone alcaline. D'autre part, la stabilité de l'acide phénoxyméthacrylique permet la facile préparation de dérivés tels que $C_6H_5OCH=C(CH_3)COCl$, $C_6H_5OCH=C(CH_3)CONHC_6H_5$, $C_6H_5OC=C(CH_3)CONH_2$. Ce dernier amide est encore obtenu avec un faible rendement par une ammoniolyse laborieuse de l'ester méthylique. Enfin par suite de sa stabilité, l'acide phénoxy n'est décarboxylé que par chauffage en présence du catalyseur quinoléine et poudre de cuivre. $C_6H_5OCH=CHCH_3$ est isolé avec un rendement de 87 p. 100. Au contraire, les acides méthoxy et éthoxy sont décarboxylés par simple chauffage à ébullition.

Voici les **constantes des composés isolés** et se rapportant à ce troisième chapitre :

$CHBr=C(CH_3)COOCH_3$, $C_5H_7O_2Br$, Eb_{760} : 164°, n_D^{20} : 1,488, d_4^{20} : 1,4877, R. M. théor. : 34,25, R. M. tr. : 34,32 — $CHBr=C(CH_3)COOC_2H_5$, $C_6H_9O_2Br$, connu, Eb_{760} : 180°, n_D^{23} : 1,477, d_4^{23} : 1,3856, R. M. théor. : 38,87, R. M. tr. : 39,36 — $CHBr=C(CH_3)COCl$, C_4H_4OClBr, Eb_{20} : 62°-64° — $CHBr=C(CH_3)CONH_2$, C_4H_6ONBr, F : 109° — $CHBr=C(CH_3)CONHC_6H_5$, $C_{10}H_{10}ONBr$, F : 102°-103° — $CHBr=C(CH_3)CONHC_6H_4CH_3$ (*p*), $C_{11}H_{12}ONBr$, F : 88°5 — $CHCl=C(CH_3)COOCH_3$, $C_5H_7O_2Cl$, connu, Eb_{760} : 140°-143° — $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)CONH_2$, $C_6H_{13}O_3N$, F : 90° — $CH_3OCH=C(CH_3)COOH$, $C_5H_8O_3$, F : 105°5-106° — $CH_3OCH=C(CH_3)COOCH_3$, $C_6H_{10}O_3$, Eb_{760} : 175°-176°, n_D^{18} : 1,460, d_4^{18} : 1,070 — $CH_3OCHClCCl(CH_3)COOCH_3$, $C_6H_{10}O_3Cl_2$, Eb_{15} : 88°-91° — $(NO_2)_2C_6H_3NHN=CHCH(CH_3)COOCH_3$, $C_{11}H_{12}O_6N_4$, F : 99°5-100°. — $C_2H_5OCH=C(CH_3)COOH$, $C_6H_{10}O_3$, connu, F : 107°-107°5 — $C_2H_5OCH=C(CH_3)COOC_2H_5$, $C_8H_{14}O_3$, connu, Eb_{760} : 196°-198°, $C_2H_5OCHClCCl(CH_3)COOC_2H_5$, $C_8H_{14}O_3Cl_2$,

Eb_{18} : 100°-103°, $(NO_2)_2C_6H_3NHN = CHCH(CH_3)COOC_2H_5$, $C_{12}H_{14}O_6N_4$, connu, F : 109° — $(CH_3)_2COCH = C(CH_3)COOH$, $C_8H_{14}O_3$, F : 117°-117°5 — $(CH_3)_3COCH = C(CH_3)COOCH_3$, $C_9H_{16}O_3$, Eb_{14} : 86°-87°, n_D^{16} : 1,4555, d_4^{16} : 0,983. $C_6H_5OCH = C(CH_3)COOH$, $C_{10}H_{10}O_3$, F : 109° — $C_6H_5OCH = C(CH_3)COOCH_3$, $C_{11}H_{12}O_3$, Eb_4 : 121°, n_D^{19} : 1,540, d_4^{19} : 1,111 — $C_6H_5OCH = C(CH_3)COCl$, $C_{10}H_9O_2Cl$, Eb_{14} : 142°-143°, $C_6H_5OCH = C(CH_3)CONH_2$, $C_{10}H_{11}O_2N$, F : 100° — $C_6H_5OCH = C(CH_3)CONHC_6H_5$, $C_{16}H_{15}O_2N$, F : 152°-153° — $C_6H_5OCH = CHCH_3$, $C_9H_{10}O$, Eb_{15} : 71°, n_D^{19} : 1,525 ; $d^{19} = 0,9713$.

Partie expérimentale.

Action de 1 mol-g d'alcoolate sur 1 mol-g d'αβ-dihalogénoisobutyrate. — L'alcoolate préparé par action de 6,0 g Na sur 56,5 g de méthanol et additionné de quelques cristaux de phénolphtaléine est ajouté goutte à goutte à 65 g de $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$ agités et chauffés au bain-marie. Le virage de l'indicateur rapide au début devient plus lent vers la fin. On arrête l'addition lorsqu'une goutte demande 10 minutes pour se décolorer. Après distillation de l'excès de CH_3OH, filtration de BrNa séparé, lavage à l'eau du résidu et séchage, on distille sous vide. On recueille à 52°-53°/13 mm, 33,0 g de $CHBr = C(CH_3)COOCH_3$, Rdt : 73 p. 100 et à 84°/13 mm, 6,9 g de $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$. En tenant compte de l'ester dibromé récupéré le rendement est de 82 p. 100. Il tombe à 49 p. 100 par addition de CH_3ONa sans contrôle d'alcalinité.

Pour C_2H_5ONa la fraction principale de $CHBr = C(CH_3)COOC_2H_5$ contient encore des esters dibromés qui sont éliminés par réduction en méthacrylate par ébullition avec de la poudre de zinc en milieu alcoolique. $CHBr = C(CH_3)COOC_2H_5$ est isolé (Eb_{760} : 178°-180°) avec un rendement de 52,8 p. 100 sans tenir compte des esters dibromés récupérés.

Les β-bromométhacrylates de méthyle et d'éthyle ont également été préparés par estérification de l'acide. Nos points d'ébullition respectifs Eb_{760} : 164° et Eb_{760} : 180° ne concordent pas avec celui indiqué par Cahours (29) pour l'ester éthylique Les indices de saponification ne correspondent à la théorie que si l'on tient compte de la potasse consommée par la légère attaque du brome vinylique. L'ion Br est titré par NO_3Ag $n/50$.

L'amide $CHBr = C(CH_3)CONH_2$ est obtenu facilement par ammoniolyse de l'ester méthylique, l'anilide et le *p*-toluidide par la méthode de Bodroux. L'acide $CHBr = C(CH_3)COOH$ préparé par saponification de l'ester donne par action de $SOCl_2$ le chlorure d'acide (Rdt : 82 p. 100) qui par les méthodes classiques conduit aux mêmes amides cristallisés signalés.

Le phénate de sodium réagit sur $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$ à 150° en 2 heures. Après lavage à l'eau alcaline, dissolution de la couche organique dans l'éther, extraction du phénol à la soude, séchage et distillation, on isole 30 p. 100 de la théorie de $CHBr=C(CH_3)COOCH_3$ et 10 p. 100 de $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$.

L'action de 1 mol-g de CH_3ONa en solution alcoolique sur $CH_2ClCCl(CH_3)COOCH_3$ donne une décoloration de la phénophtaléine très lente même à l'ébullition. $CHCl=C(CH_3)COOCH_3$ est isolé avec un rendement de 20,8 p. 100. Une deuxième fraction passant à 63°-72°/17 mm est un mélange des esters méthyliques des acides dichloro- et diméthoxyisobutyriques et méthoxyméthacryliques.

Action de 2 mol-g d'alcoolate. — L'alcoolate préparé par action du sodium sur l'alcool absolu, est ajouté peu à peu à l'ester isobutyrique dihalogéné dilué par de l'alcool. On abandonne 24 à 48 heures, chauffe 4 heures sous reflux, filtre l'halogénure de sodium précipité, neutralise l'excès d'alcali par un courant de CO_2, filtre éventuellement à nouveau, distille l'excès d'alcool, ajoute de l'eau ou de la glace au résidu, décante la couche d'ester, extrait la couche aqueuse, sèche les liquides organiques réunis, élimine le solvant et distille sous vide.

L'action de CH_3ONa (50 g Na, 500 cm^3 CH_3OH) sur un mélange de 200 g $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$ et de 100 cm^3 CH_3OH permet d'obtenir 121,5 g (Eb_{15} : 72°) d'un mélange à 81,6 p. 100 de $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$ et à 18,4 p. 100 de $CH_3OCH=C(CH_3)COOCH_3$. Les proportions sont déterminées par la méthode de Zeisel (voir p. 702). Rendement total : 78,2 p. 100. Avec l'ester dichloré on isole l'ester diméthoxy presque pur.

L'éthylate de sodium (23 g Na, 435 g C_2H_5OH, 130 g $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$) donne 49,1 g (Eb_{760} : 193°-196°) d'un mélange :

à 55 p. 100 $(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)COOC_2H_5$
et à 45 p. 100 $C_2H_5OCH=C(CH_3)COOC_2H_5$.

Dans le cas du *t*-butanol, on ajoute $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$ (130 g) au butylate de potassium pâteux (305 g $(CH_3)_3COH$, 40 g K). Les esters butoxylés contiennent encore des composés bromés. Ils sont traités à nouveau avec du butylate (12 g K, 80 g $(CH_3)_3COH$.) On obtient des esters exempts d'halogènes et distillant à 98°-110°/15 mm. Poids : 40,6 g. La composition du mélange n'est pas déterminée.

Pour l'action du phénol, on ajoute peu à peu 65 g de $CH_2BrCBr(CH_3)COOCH_3$ à 53 g de C_6H_5ONa chauffés à 150° et on maintient 2 heures à cette température. Par distillation on recueille à pression atmosphérique 0,9 g soit 3,6 p. 100 de la théorie de $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ et à 75°-81°/15 mm du phénol (41 g). $C_6H_5OCH=C(CH_3)COOCH_3$ est isolé après extraction à l'éther, séchage et distillation à 145°/15 mm (20,5 g, rdt : 41,7 p. 100).

Obtention de $ROCH=C(CH_3)COOCH_3$ pur. — ***Distillation sur du bisulfate de sodium.*** — Le mélange des esters est chauffé avec SO_4HK de manière à distiller lentement l'alcool formé à travers une colonne Vigreux. Ensuite, le résidu est distillé sous vide.

51,4 g d'un mélange à 62 p. 100 de $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$ et 1 g de SO_4HK donnent 6,5 g de CH_3OH et 40,5 g de $CH_3OCH=C(CH_3)COOCH_3$ passant à 68°-70°/14 mm. Rdt : 72 p. 100 à partir de l'ester dibromé. 49,6 g d'un mélange à 55 p. 100 de $(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)COOC_2H_5$ et 1 g SO_4HK donnent 6,3 g C_2H_5OH et 40,5 g $C_2H_5OCH=C(CH_3)COOC_2H_5$ passant à 190°-196°/760 mm (Rdt : 51 p. 100). 5 g d'un mélange d'esters (Eb_{15} : 98°-110°) obtenus avec t-C_4H_9OH donnent un liquide (1.8 g) à forte odeur aldéhydique d'où l'on isole 0,8 g d'aldéhyde propionique distillant entre 50°-60° et dont le dérivé de la dimédone fond à 153°-154°. Il se forme également un produit gazeux, l'isobutylène, qui est condensé à froid par de la neige carbonique et qui par bromuration en solution CCl_4 fournit $(CH_3)_2CBrCH_2Br$; Eb_{760} : 148°-150° ; n_D^{18} : 1,5095.

Distillation sur de l'alcoolate. — 105 g d'un mélange à 29 p. 100 de $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$ sont traités par une solution de 0,2 g Na dans 5,2 g CH_3OH. Par distillation à travers une colonne Vigreux on recueille 10,6 g CH_3OH, soit 5,7 g d'alcool excédentaire et à 69°/15 mm, 96,1 g de $CH_3OCH=C(CH_3)COOCH_3$. Rdt : 72,5 p. 100 par rapport à $CH_2BrCBr\ CH_3)COOCH_3$. Par un nouveau traitement à l'alcoolate on retrouve l'alcool introduit et non retenu par Na.

Par chauffage pendant 5 jours à 200° en tube scellé d'un mélange à 81,6 p. 100 de $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$ on arrive à un mélange à 46,5 p. 100, mais un nouveau chauffage n'enlève pratiquement plus d'alcool. Par chauffage et addition de méthylate de sodium le mélange isolé est à 18,5 p. 100 d'ester diméthoxylé.

24,6 g du mélange des esters dérivant du t-butanol sont distillés sous vide avec du butylate de potassium (0,3 g K, 3 cm³ $(CH_3)_3COH$). Le distillat fractionné passe à 86°-87°/14 mm. L'analyse correspond au butoxyméthacrylate de méthyle.

Distillation sur Na. — 5 g d'un mélange à 81,6 p. 100 de $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$ sont chauffés avec 0,7 g Na laminé en feuilles minces. On isole de l'alcool méthylique et un ester qui est traité une deuxième fois par 1,1 g Na. Le mélange obtenu renferme encore 18,4 p. 100 d'ester diméthoxylé.

Addition de CH_3OH sur $CH_3OCH=C(CH_3)COOCH_3$. — ***Catalyseur alcalin.*** — 5 g $CH_3OCH=C(CH_3)COOCH_3$ sont chauffés pendant 3 heures avec du méthylate (0,2 g Na, 50 cm³ CH_3OH). L'alcool en

excédent est distillé sous vide. Le résidu versé dans l'eau, extrait à l'éther, séché et distillé donne 4,8 g d'un mélange à 87,6 p. 100 d'ester diméthoxylé. Mais ce dernier traité à nouveau par du méthylate ne donne plus qu'un mélange à 78 p. 100 de $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$. La fragilité de ce composé a entraîné sa diméthoxylation partielle, probablement pendant la distillation.

Catalyseur acide. — Un mélange à 65 p. 100 de :

$$(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$$

dissous dans CH_3OH est saturé à froid par HCl gazeux et abandonné pendant 24 heures. On isole un mélange à 79,5 p. 100 de $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$.

Dosages. — Les groupes méthoxy et éthoxy sont dosés par la méthode classique de Zeisel. Pour les mélanges méthoxylés nous avons, de plus, établi la relation entre l'indice de réfraction et le p. 100 OCH_3. Elle est représentée par une droite.

n_D	p. 100 OCH_3	p. 100 $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$
1,460	47,69	0
1,450	49,5	18,7
1,422	54,3	68,2
1,415	55,6	81,6

Les indices de saponification sont trop bas par rapport aux valeurs du groupement alcoxy. Ainsi 53,7 p. 100 OCH_3 correspondent à 62 p. 100 de $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$ tandis que l'indice de saponification 359 trouvé indique 85 p. 100. Pour $CH_3OCH=C(CH_3)COOCH_3$ pur IS trouvé est également trop bas. Après neutralisation de la soude lors du titrage en retour, la phénolphtaléine vire à nouveau rapidement au rouge. L'indice de saponification trouvé (292) pour le phénoxyméthacrylate de méthyle correspond à la théorie (292). Le virage n'est pas fuyant.

La constitution des corps purs est également confirmée par combustion.

Composés dérivés. — ***αβ-dichloro β-alcoxyisobutyrates.*** — Dans l'ester alcoxyméthacrylique refroidi à — 5° on fait passer un lent courant de chlore jusqu'à refus d'absorption. L'excès de chlore est enlevé par passage d'un courant d'air sec et l'ester dichloré est distillé sous vide.

$(CH_3O)_2CHCH(CH_3)CONH_2$. — 2 g d'un mélange à 81,6 p. 100 de $(CH_3O)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$ sont secoués pendant 20 heures avec 25 cm^3 d'ammoniaque concentré. Les cristaux obtenus par évapora-

tion à température ordinaire (0,8 g) sont recristallisés dans un mélange benzène, éther de pétrole.

Acides β-alcoxyméthacryliques. — L'ester est chauffé sous reflux avec de la potasse à 25 p. 100 jusqu'à disparition de la couche d'ester. La solution diluée et refroidie est acidifiée par HCl dilué. Une prise colore le réactif de Schiff. Les acides méthoxy et éthoxy précipités sont recristallisés dans l'eau et l'éther de pétrole. Rdt : 45 p. 100. Rdt des acides *t*-butoxy et phénoxy : 80 p. 100. Il n'y a pas de réaction aldéhydique.

L'action de $SOCl_2$ sur l'acide phénoxy fournit facilement le chlorure d'acide qui à son tour donne l'amide.

Décarboxylation de l'acide phénoxyméthacrylique. — 8,7 g d'acide, 55 g de quinoléine, 0,9 g de poudre de cuivre sont chauffés dans un ballon Claisen de manière à avoir une distillation lente. Durée 3 heures. Le distillat est acidifié. L'extrait éthéré est lavé à l'acide chlorhydrique, séché et distillé. L'éther phénylpropénylique passe à 71°/15 mm. Poids : 5,8 g. Rdt : 87 p. 100. L'éther hydrolysé par ébullition avec H_2SO_4 dilué est entraîné à la vapeur d'eau. Le phénol donne avec de l'eau de brome du tribromophénol (F : 90°-91°). Le réactif de Brady permet de mettre en évidence la fonction aldéhyde.

2,4-dinitrophénylhydrazones propioniques. — On ajoute le réactif de Brady au mélange des esters ou aux esters purs. Les cristaux formés sont recristallisés dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique.

CHAPITRE V

INTERPRÉTATIONS DES RÉACTIONS

La réactivité des dérivés méthacryliques est entièrement dominée par le système conjugué que forme le groupe éthylénique avec le carbonyle. Il en résulte la mésomérie fondamentale suivante, imposée par la polarité du carbonyle :

$$CH_2=C(CH_3)-C(OR)=O \longleftrightarrow \overset{(+)4}{CH_2}-\overset{3}{C}(CH_3)=\overset{2}{C}(OR)-\overset{(-)1}{\underline{O}}|.$$

Ce système subit ensuite des influences secondaires par les différents substituants, pour lesquels on peut distinguer les effets mésomères répulsifs + T ou attractifs — T, ainsi que les effets induits répulsifs + I ou attractifs — I. Parmi ces substituants, le groupe alcoxy OR, avec + T et — I, affaiblit légèrement l'action du carbo-

nyle, moins intense dans les esters que dans les aldéhydes. Le groupe méthyle par son effet + I et par l'hyperconjugaison accentue, par son apport électronique, la charge négative faible du carbone (3) et atténue la charge positive sur (4). Ces effets du groupe méthyle sont en partie responsables des différences entre les méthacrylates et les acrylates.

Ce système conjugué altère foncièrement les propriétés de la double liaison carbonée. Les additions qui, dans les hydrocarbures éthyléniques simples, appartiennent d'une façon dominante au type électrophile, deviennent ici essentiellement nucléophiles. L'attaque primaire se fait sur le carbone (4), terminal, au moyen d'un réactif porteur d'un doublet disponible.

Addition des amines. — Le caractère nucléophile de l'addition des amines est confirmé par le fait que les méthacrylates sont moins réactifs que les acrylates. Si l'effet primaire était une fixation électrophile de H sur le carbone (3), l'apport électronique de CH_3 à cet endroit faciliterait la réaction. La fixation de l'amine conduit donc d'abord à la formation d'un ammonium :

$$R_2\overset{(+)}{N}H-CH_2-C(CH_3)=C(OR)-\underline{\overset{(-)}{O}}|.$$

Cette molécule doit se stabiliser par une migration du proton de l'azote vers le carbone (3). Le départ du proton, repoussé par la charge positive effective, est facile. La migration se laisse réaliser à l'aide d'un transporteur de proton, en fait toute molécule du milieu, solvant ou réactif, qui est tant soit peu basique. On a donc finalement :

$$R_2N-CH_2-CH(CH_3)-\overset{(+)}{C}(OR)-\underline{\overset{(-)}{O}}| \longleftrightarrow R_2N-CH_2-CH(CH_3)-COOR.$$

Le pas décisif de la réaction est donc l'addition de l'amine. Elle suppose un apport d'énergie d'activation et elle est lente par rapport à tout déplacement de proton fixé sur un atome autre que le carbone. Ce rôle accessoire du déplacement du proton de l'amine, toujours facile par rapport à la fixation de l'azote, résulte encore de la comparaison entre l'aniline et la pipéridine. Le proton de la pipéridine est fortement retenu par l'azote. Celui de l'aniline est mobile ainsi que le montre la facile formation de l'anilide sodée ou de l'acétanilide. Pourtant c'est la pipéridine qui s'additionne beaucoup plus facilement. C'est donc la façon dont le doublet de l'azote est disponible qui décide de la réaction.

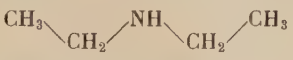
Effets catalytiques. — On observe une plus grande facilité de cette addition en présence d'acides. Il ne s'agit pourtant pas d'une catalyse acide par fixation primaire de proton par un mécanisme électrophile.

La série acrylique reste privilégiée. Cet effet catalytique n'est d'ailleurs pas spécial aux acides. On le retrouve d'une façon très nette par les solvants hydroxylés comme les alcools. On est ainsi amené à interpréter le phénomène par l'établissement d'un pont d'hydrogène avec le carbonyle. La mésomérie fondamentale se trouve alors favorisée grâce à un glissement général du système électronique mobile vers l'oxygène, ce qui accentue la charge positive sur le carbone (4) et facilite les additions nucléophiles :

$$\overset{(+)}{C}H_2 - C(CH_3) = C(OR) - \underline{\overset{(-)}{O}} \mid \ldots H - O - R.$$

Addition de l'aniline. — Dans cette base faible, on sait que la mésomérie avec le noyau rend le doublet à l'azote moins disponible. Il en résulte à la fois une faible basicité et une difficulté d'addition.

Addition de la diéthylamine. — Cette base a sensiblement la même constante d'ionisation que la pipéridine. Cependant la dernière est la plus réactive. Il faut attribuer cette différence à l'encombrement moléculaire plus grand de la diéthylamine. Pour la pipéridine comme pour l'aniline, l'image de la molécule est allongée. La diéthylamine peut, *a priori*, présenter un étalement en longueur ou en largeur. Cependant par comparaison avec des composés similaires $(C_2H_5)_2O$ et $(C_2H_5)_2CO$ (30), on peut conclure que seule la structure étalée :



est possible. Les groupes CH_3 formant écran devant l'azote, gênent son approche de la molécule de méthacrylates.

L'importance de l'encombrement moléculaire ressort d'études récentes comparant la réactivité de la triéthylamine et de la quinuclidine vis-à-vis de $B(CH_3)_3$ et des halogénures d'alcoyles (31). La différence entre les deux réactifs est encore accentuée si les molécules de l'halogénure sont elles-mêmes encombrées. Aussi devons-nous admettre que la différence de réactivité entre les acrylates et les méthacrylates n'est pas due uniquement à l'effet induit de CH_3 mais également à l'encombrement de ce groupe.

Addition des alcools sur les méthacrylates. — L'addition plus facile sur les acrylates indique un mécanisme nucléophile. Ce dernier est analogue à celui des amines. Mais le doublet porté par l'oxygène étant moins efficace que celui de l'azote il en résulte que l'addition n'est pas spontanée. Même une catalyse acide n'est pas suffisante. Il faut un catalyseur énergique qui est en pratique l'anion alcoxylé RO^- correspondant à l'alcool et résultant de l'équilibre :

$$RONa \rightleftarrows RO^- + Na^+.$$

L'anion $ROCH_2-\overset{(-)}{C}(CH_3)COOR$ résultant de l'addition de RO^- arrache un proton à l'alcool et régénère RO^-.

La faible réactivité du phénol résulte comme pour l'aniline de la mésomérie qui provoque des formes moins basiques et par suite moins actives. Enfin, la forte réactivité des nitriles méthacryliques s'interprète par les effets — I et — T du groupe cyanogène plus intenses que ceux du groupe COOR.

Addition des alcools sur $ROCH=C(CH_3)COOR$ **et** $CHX=C(CH_3)COOR$. — Dans les méthacrylates substitués en β, le système mésomère subit une nouvelle influence. Les groupes OR et X en β ont tous les deux un effet — I qui tend à appauvrir le nuage électronique du carbone terminal mais qui s'oppose au déplacement mésomère du doublet éthylénique. Au contraire l'effet mésomère + T de X et de OR provoque par le rapprochement du doublet de X ou de OR, l'éloignement des électrons π de la double liaison. Il facilite ainsi le déplacement mésomère dans la molécule, mais laisse sans charge l'atome de carbone (4) en β par rapport au carboxyle :

$$|\underline{\underline{X}}-CH=C(CH_3)COOR \longleftrightarrow |\overset{(+)}{\underline{X}}=CH-\overset{(-)}{\underline{\underline{C}}}(CH_3)COOR.$$

Ce qui intervient c'est la résultante des effets considérés. Elle n'est pas la même pour les alcoxy et les halogéno-méthacrylates.

L'effet induit de OCH_3 est beaucoup plus faible que celui des halogènes ainsi que le montre la comparaison des constantes de dissociation des acides acétiques XCH_2COOH et CH_3OCH_2COOH correspondants. D'autre part, les acides benzoïques *p*-alcoxylés étant des acides plus faibles que l'acide benzoïque et les substitutions électrophiles du benzène alcoxylé se faisant en *o* et *p* plus facilement que dans le benzène, il faut conclure que pour OR l'effet mésomère + T l'emporte sur l'effet induit — I. Aussi la formule $\overset{(+)}{RO}=CH-C(CH_3)=C(OR)-\overset{(-)}{\underline{\underline{O}}}$ laisse prévoir pour le carbone (4) sans charge une réactivité légèrement plus faible que celle des méthacrylates.

Le problème est plus complexe pour les halogènes. La prépondérance d'un des effets + T ou — I est variable. La vitesse d'addition de Br sur $CH_2=CHBr$ indique $-I>+T$. Mais l'orientation de l'addition de HBr sur $CH_2=CHCl$ s'explique par $+T>-I$. D'autre part, de la vitesse de saponification des esters éthyliques des divers acides benzoïques *p*-substitués (32), on peut conclure que pour CH_3O on a $+T>-I$ et que pour Cl, Br, I on a $-I>+T$. On observe donc pour les halogènes dans l'ensemble plutôt la relation $-I>+T$. Si nous appliquons cet effet aux halogénométhacrylates nous devons

attendre une réactivité accrue par l'appauvrissement électronique du carbone (4). C'est effectivement ce que l'on constate.

Réversibilité de l'addition des amines et des alcools. — Elle est à attribuer à la mobilité de l'hydrogène en α par rapport au carboxyle. Les molécules $R_2NCH_2CH(CH_3)COOR$ ou $ROCH_2CH(CH_3)COOR$ perdent cet hydrogène sous forme de proton soit sous l'action de la chaleur, soit sous l'influence d'un catalyseur basique. La nouvelle molécule rétablit son équilibre électrique en repoussant R_2N ou RO.

CONCLUSION D'ENSEMBLE

La possibilité de l'addition d'alcools et d'amines sur la double liaison éthylénique dans la série acrylique et méthacrylique est à attribuer à l'influence activante des groupements carboxyle et surtout nitrile. Cependant la présence du groupement méthyle en α des composés méthacryliques rend ces réactions beaucoup plus difficiles. L'addition des alcools est nettement plus difficile que celle des amines. Un allongement de la chaîne carbonée et surtout une ramification diminuent la facilité d'addition des alcools.

Pour les amines l'influence d'un allongement de la chaîne est moins perceptible, mais celle de l'encombrement moléculaire reste très sensible. Enfin, la basicité est un facteur déterminant. Les amines étudiées présentent une facilité d'addition nettement décroissante dans l'ordre pipéridine, diéthylamine, aniline, éthylaniline.

Les alcools ne s'additionnent que par catalyse basique, les amines se fixent sans catalyseurs ou en présence de catalyseurs acides. Ces réactions d'addition sont réversibles, le départ thermique de l'amine est d'autant plus facile que l'addition est plus aisée. Le départ de l'alcool est catalysé par les acides et les bases.

Les deux réactifs considérés diffèrent encore par la facilité de la réaction de substitution avec les méthacrylates. L'aminolyse se fait beaucoup plus difficilement que l'alcoolyse. Pour les amines l'action de la pipéridine montre nettement que l'addition est le phénomène primaire avec formation de β-aminoisobutyrates et que la substitution lui fait suite. Les aminoamides donnent ensuite par dissociation les amides méthacryliques.

Dans le cas des alcools, au contraire, excepté pour le phénol, il est permis de supposer que l'alcoolyse est souvent plus rapide que l'addition. L'action d'alcoolates sur les β-halogénoisobutyrates donne d'abord une déshydrohalogénation. Le produit d'alcoolyse se forme ensuite dans des conditions modérées ; le composé d'addition seulement dans des conditions plus énergiques.

Le remplacement d'un hydrogène en β des méthacrylates par un

halogène augmente fortement la facilité de l'addition tandis que le remplacement par un groupe alcoxy ne l'affecte que peu. Les β-halogénométhacrylates résultent de la déshydrohalogénation des αβ-dihalogénoisobutyrates par des alcoolates.

La formation ultérieure de dialcoxyisobutyrates et d'alcoxyméthacrylates ne peut être interprétée que par addition de l'alcool sur la double liaison éthylénique, suivie d'une substitution ou d'un enlèvement d'hydracide. Même les alcools tertiaires encombrés, inertes vis-à-vis des méthacrylates, donnent cette réaction.

La mésomérie du système conjugué rend compte des additions des amines et des alcools, sauf pour celles sur les β-halogénométhacrylates, où il faut supposer que l'effet — I de l'halogène l'emporte sur l'effet mésomère.

(Laboratoire de Chimie Organique
de la Faculté des Sciences de Strasbourg).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Bieber. — *Thèse Strasbourg*, 1953.
(2) Bieber — *Bull Analyt. CNRS.* 1953. **14**, Analyse 60361.
(3) Bieber. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954 **21**. 56.
(4) Bieber — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, **21**, 199.
(5) *a*) Rehberg, Dixon, Fischer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 544 ; *b*) 1947, **69**, 2966 ; *c*) 1948. **70**, 3733.
d) Rehberg, Dixon, — *Id.*, 1950, **72**, 2205.
e) Hall, Stern. — *J. Chem. Soc. London*, 1949, 2035.
f) Bruson. — *Organi Reactions*, V, 1949, 89.
g) Astle, Etherington. — *Industr. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 2871.
h) Utermohlen. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1505.
i) Mc Gregor, Pugh. — *J. Chem. Soc. London*, 1945, 535.
(6) Flürscheim. — *J. Prakt. Chem.*, 1902, **66**, 16.
(7) Purdie, Marshall. — *J Chem. Soc. London*, 1891, **59**, 468.
(8) USP 2128208 — *Chem. Zentralbl.*, **39**. 1, 797.
(9) USP 2504680 — *Chem. Abstr.*, 1950. **44**. 6878.
(10) Wagner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3214.
Nazarov, Bukhmutskaya. — *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 7733.
(11) Woods — *Chem. Abstr*, 1947, **41**, 4029.
(12) Howton. — *J Org. Chem*. 1945 **10**. 277.
(13) Weisel, Taylor, Mosher, Whitmore — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1071.
(14) Autenrieth. — *Ber. Chem. Ges.*, 1905, **38**, 2550.
Autenrieth, Pretzell. — *Id.*, 1903, **36**, 1262.
(15) Clemo, Melrose — *J. Chem. Soc. London*, 1942, 424.
(16) Vystrcil, Hudecek. — *Chem. Abstr.*, 1951, **45**, 5625.
(17) Bieber. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 513.

(18) Bieber. — *Comptes Rendus*, 1950, **231**, 291.
(19) Drake, McElvain. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 698.
(20) Binovic. — *Thèse Strasbourg*, 1949.
(21) EP. 573563. — *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 3027.
USP 2384106. — *Chem. Abstr.*, 1946, **40**, 594.
(22) Emmerling. Kristeller. — *Ber. Chem. Gesell.*, 1906, **39**, 2455.
(23) Beyerstedt, McElvain. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 529.
(24) Owen, Somade. — *J. Chem. Soc. London*, 1947, 1030.
Carter, Ney. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1223.
(25) Tschischibabine. — *J. Prakt. Chem.*, 1906, **73**, 330 ; 1906, **74**, 423.
(26) Deno. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2233.
(27) Bieber. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 213.
(28) Croxall, Schneider. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1257.
(29) Cahours. — *Beilstein, Handb. Org. Chem.*, II, 424.
(30) H. A. Stuart. — *Molekularstruktur*, Edit. Springer, 1934, 101, 236, 240.
(31) Brown, Eldred. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 445.
(32) Ingold, Nathan. — *J. Chem. Soc. London*, 1936, 222.

LIVRES NOUVEAUX

Mises au point de Chimie Analytique (pure et appliquée) et d'Analyse Bromatologique, publiées sous la direction de J.-A. Gautier. Préface de M. le Professeur R. Fabre, membre de l'Académie de Médecine. 1 vol. de 172 p. avec 61 fig. Masson et Cie, éditeurs, Paris, 1953. Prix : 1 400 fr.

Une technique moderne, basée sur des principes rigoureux et précis, son application à l'analyse chimique de tous produits organiques, biologiques, alimentaires, telle est la formule que nous propose M. le Professeur J.-A. Gautier, de la Faculté de Pharmacie de Paris, dans cette nouvelle série de publications périodiques.

Pour chacun des départements étudiés, M. le Professeur Gautier fait appel à des spécialistes qualifiés, français ou étrangers, qui seront à même d'exposer le plus scientifiquement possible les progrès de la chimie analytique.

Le premier de ces ouvrages comporte d'abord deux études théoriques du plus haut intérêt en analyse :

1° Un exposé de M. le Professeur Gautier lui-même sur l'analyse volumétrique dans des milieux autres que l'eau. Après avoir en particulier rappelé la théorie de Brœnsted, l'auteur montre comment l'emploi de solvants ionisants permet le déplacement des échelles d'acidité et l'élargissement du domaine des *p*H mesurables, d'où possibililité, en solvant approprié, de doser volumétriquement bases très faibles et acides très faibles. Suivent quelques exemples détaillés de dosages réalisés en milieu non aqueux.

La deuxième étude générale, de M. E. Leroi, est celle des complexes et « Chelates Derives », en particulier l'étude des Trilons.

M. E. Leroi décrit plusieurs méthodes de dosages utilisant le phénomène de complexation de métaux, les unes sont purement acidimétriques, les autres mettent en jeu des indicateurs d'ions métalliques libres, tel le Noir Eriochrome T.

Les cinq autres exposés concernent l'analyse alimentaire :

1° M. le Professeur L. Domange, de la Faculté de Pharmacie de Paris, donne, avec chiffres précis, la répartition de quelques éléments

minéraux dans les principaux aliments, en insistant sur la limite de tolérance.

2° M. le Professeur P. Jaulmes, de la Faculté de Pharmacie de Montpellier, rappelle diverses méthodes de dosage de l'acétaldéhyde, leur application à l'analyse des vins et spiritueux.

3° Le Pharmacien-Commandant Kiger traite du contrôle analytique dans ce qui touche l'industrie des céréales ; il examine en particulier farines et levures.

4° M. le Professeur R. Vivario, de l'Université de Liège, traite du contrôle analytique d'une autre denrée alimentaire fondamentale, le lait.

5° Enfin, ce sont les matières grasses : huiles, beurres, saindoux, etc., dont M. G. Wolff, Président du groupement technique des Corps Gras, précise les moyens actuels de contrôle.

L'ouvrage, préfacé par M. le Doyen R. Fabre, a l'élégante et claire présentation qui est celle habituelle de la librairie Masson.

Non seulement les pharmaciens, mais tous les chimistes analystes le consulteront avec intérêt et profit.

O. Grosdenis.

L'analyse spectrale quantitative par la flamme *(I. Propriétés de la flamme. Réalisation et utilisation. II. Analyse des émissions dans la flamme)*, par MM. R. Mavrodineanu et H. Boiteux. Préface du Pr. J. Cabannes. Un vol. de 248 pages, avec 218 figures et XI planches. Masson et Cie, édit., Paris, 1954. Prix : broché : 3 800 fr., cartonné : 4 300 fr.

« La méthode d'analyse spectrale par la flamme, dit le Professeur Cabannes dans la Préface qu'il a rédigée pour cet ouvrage, est aujourd'hui une des méthodes les plus sensibles et les plus sûres dans une foule de domaines variés : biologie animale et végétale, médecine, agronomie ; analyse des eaux potables, des eaux minérales et des eaux industrielles ; industrie des ciments, verres, porcelaines et réfractaires ; métallurgie du fer, du cobalt, du nickel, du chrome, du cuivre, du manganèse, du cadmium, de l'argent ; composition des différents aciers et des alliages non ferreux, des laitiers ; engrais naturels et artificiels ; insecticides ; vérification de la pureté des produits chimiques.

« Malgré ces multiples domaines d'application, l'analyse par spectrographie d'une flamme est encore trop peu répandue, et particulièrement en France d'où est cependant partie cette méthode, il y a une soixantaine d'années.

« L'ouvrage actuel comble une lacune ».

Cette monographie réunit les éléments qui permettent de réaliser

la flamme comme source d'excitation en analyse spectrale, et de comprendre son fonctionnement et quelques-unes de ses propriétés. Elle se compose de deux parties :

La première (par R. Mavrodineanu) présente la description des éléments permettant de construire la source d'excitation et d'expliquer son fonctionnement et certaines de ses propriétés.

Elle comprend une introduction qui donne un court historique de l'utilisation de la flamme en spectrographie analytique et les principes qui sont à la base de la méthode d'analyse par spectrophotométrie de flamme. Ceux-ci sont ensuite repris et exposés dans les dix chapitres qui suivent :

Le chapitre premier décrit les conditions de formation de la flamme et ses propriétés. Un complément présente deux sources d'excitation qui, par leurs propriétés, se rapprochent de la flamme de combustion, et sont susceptibles d'intéresser les chercheurs.

Les propriétés des gaz qui participent à la formation de la flamme sont examinées dans le chapitre II. Une attention particulière a été donnée aux impuretés qui prennent part aux émissions.

Pour assurer une bonne stabilité et reproductibilité de la flamme, condition indispensable pour une analyse précise, il est nécessaire de disposer d'un appareillage convenable : il est décrit dans le chapitre III *Régulation et Mesure des débits et des pressions.*

La source d'excitation proprement dite, constituée par le brûleur et son système d'alimentation, fait l'objet des chapitres IV et V. Un complément au chapitre V expose les données concernant le comportement, vis-à-vis des différents agents physiques et chimiques, de quelques matériaux sélectionnés.

Le chapitre VI présente les appareils dispersifs employés (spectrographes) et les appareils d'étude des plaques photographiques.

Dans le chapitre VII sont résumées les propriétés des émulsions photographiques, en relation avec les mesures d'intensité lumineuse.

Le montage et la manipulation de la flamme air-acétylène et oxygène-acétylène constituent le chapitre VIII. Les émissions des éléments excitables par ces sources, de 2 400 à 9 000 Å, sont données à la fin de l'ouvrage, dans les planches I à XI.

Les facteurs susceptibles de modifier ces émissions et de troubler la marche normale d'une analyse, sont examinés dans le chapitre IX qui traite des interférences dans l'émission de la flamme.

Enfin le chapitre X donne un aperçu de la spectrophotométrie directe des émissions de la flamme.

La seconde partie (due à H. Boiteux) présente une analyse des radiations de la flamme et l'explication du mécanisme qui régit les émissions.

La nature des rayonnements lumineux est succinctement exposée au chapitre XI, ainsi que les diverses formes d'énergie.

Le chapitre XII donne un aperçu sur la théorie de l'émission des spectres atomiques et moléculaires.

Avant de décrire les spectres observés quand on introduit un sel métallique dans la flamme (chapitre XIV) il faut connaître l'émission propre de la flamme : c'est l'objet du chapitre XIII. A côté de la description proprement dite des spectres et de l'énumération des longueurs d'onde des raies et des têtes de bandes, indiquées, dans ces deux chapitres, leur interprétation atomique et moléculaire.

Enfin le chapitre XV est consacré à un aperçu sur le mécanisme et l'excitation des atomes et des molécules dans la flamme, avec les équilibres qui les régissent.

A la fin de l'ouvrage, on trouvera une table des longueurs d'onde des raies et têtes de bandes observées, classées par longueurs d'onde croissantes, et une reproduction des spectres d'émission.

Cette étude intéresse donc les chercheurs qui désirent perfectionner la méthode ainsi que les nombreux industriels qui ont à l'utiliser dans leurs mesures courantes.

R. P. I.

Précis de minéralogie, par M. P. Lapadu-Hargues (Clermont-Ferrand). Un volume de 312 pages, avec 69 figures, 4 planches hors texte. Masson et Cie, édit., Paris. Broché : 1 700 fr., cartonné toile : 2 200 fr.

La minéralogie occupe une situation singulière dans l'ensemble des disciplines scientifiques : elle touche à la fois, et de façon très étroite, à maintes autres sciences, dont la physique, la chimie, la pétrographie. Mais elle ne fait en France l'objet d'aucun enseignement du Premier ou du Second degré. Seules, les Facultés et certaines Écoles spécialisées y consacrent une petite partie de leur programme.

D'autre part, à la lumière des récents et remarquables progrès de la physique contemporaine, la minéralogie a vu son domaine d'application subir d'étonnantes extensions. Le besoin se faisait donc sentir d'un ouvrage qui répondit à cette double demande et puisse les satisfaire l'une et l'autre : pour les étudiants de Sciences physiques, chimiques ou naturelles, celle d'une documentation simple, didactique, en même temps que précise et moderne qui vienne compléter l'enseignement classique qui leur est fourni à propos de leurs certificats fondamentaux ; — pour le public scientifique intéressé, d'autre part, un petit traité simple, en même temps qu'ajusté sur les nouvelles conceptions, en particulier celles relatives aux structures des espèces minérales.

L'Auteur a voulu aussi être utile, en écrivant ce Précis, aux Pro-

fesseurs de Sciences Naturelles de l'Enseignement Secondaire assurant leur enseignement dans des conditions d'isolement souvent difficiles.

Le caractère de l'ouvrage répond au but défini ci-dessus : on y a mis les renseignements correspondant à un ensemble donné et limité de moyens d'investigation scientifique. Il fait partie des qualités d'un tel ouvrage de n'être pas surchargé de développements qui, une fois l'essentiel assimilé, peuvent être trouvés dans les traités importants dont il veut, d'abord, dispenser.

Ajoutons que l'ouvrage se signale par la qualité et la clarté de sa présentation et de son illustration, qu'on a voulu faire aérées et attrayantes.

Voici quelles sont les divisions de l'ouvrage :

Généralités. — La notion de minerai. — Notions générales sur l'état cristallin. — Propriétés physiques des minéraux. — Caractères analytiques chimiques des principaux éléments. — Tableaux annexes.

Espèces non silicatées. — Généralités. — Eléments natifs. — Les sels halogénés. — Sulfures d'éléments monovalents. — Monosulfures d'éléments divalents. — Disulfures d'éléments divalents. — Sulfures des « semi-métaux ». — Sulfo-arséniures et sulfo-antimoniures. — Oxydes simples. — Oxydes multiples. — Carbonates. — Sulfates, molybdates et tungstates. — Phosphates et arséniates.

Espèces silicatées. — Généralités sur la structure des silicates. — Silicates à tétraèdres simples isolés. — Silicates à tétraèdres simples associés. — Silicates en chaînes : pyroxènes et amphiboles. — Silicates en feuillets : talc et micas ; chloritoïdes et chlorites ; minéraux argileux. — Silicates en charpentes : feldspaths et feldspathides géolites.

Les minéraux radio-actifs — Propriétés générales des minéraux radio-actifs. — Principaux minéraux radio-actifs.

Conclusions. — Index des espèces citées. — Table des matières.

R. P. I.

La théorie de l'Information en Biologie, Symposium sous la direction de Henry Quasker et la participation de MM. Leroy Augenstine, Robert M. Baer, Eleanor B. Carver, James W. Osborne, Kenyon S. Tweedell. *University of Illinois Press Edit.* Urbana, 1953. Prix : 4 $.

Ce volume rassemble les vues exposées lors d'un Symposium tenu pendant l'été 1952 à l'initiative du Laboratoire des Systèmes de contrôle de l'Université de l'Illinois.

Le concept d' « information » prend de plus en plus d'importance comme le montrent les développements récents de la théorie des communications et de la cybernétique.

Les auteurs ont appliqué les principes de la théorie de l'information à l'étude des phénomènes fondamentaux de la vie : métabolisme, croissance, différenciation. En étudiant ces fonctions fondamentales, ils ont d'ailleurs trouvé relativement peu de différence avec les fonctions dites supérieures. Ceci correspondrait à ce qu'il y a moins de différence entre deux organismes vivants, l'un simple et l'autre compliqué qu'entre un organisme vivant même élémentaire et une machine inanimée même très perfectionnée.

L'ouvrage est divisé en quatre sections :

— La section 1 : *Définition et mesure de l'information* (74 p.) comprend les généralités et l'application des principes de l'information à l'entropie, à la thermodynamique des processus irréversibles et surtout à la spécificité ; l'exemple des réactions enzymatiques est traité en détail.

— La section 2*a* : *Unités biologiques fondamentales : Analyse structurale* est consacrée à la structure des protéines. L'application de la théorie de l'information aux protéines était tentante ; en effet cette théorie a été appliquée au début à l'analyse serrée du processus de transmission des messages (téléphoniques par exemple). Or l'analogie entre un message et une protéine est troublante : les protéines naturelles sont constituées par des assemblages d'une vingtaine d'acides aminés qui correspondraient aux lettres de l'alphabet. L'arrangement de ces acides aminés dans une protéine qui correspondrait à une phase ou un paragraphe détermine l'individualité de cette protéine (différente de toute autre) comme l'arrangement des lettres détermine le sens du paragraphe.

— La section 2*b* : *Unités biologiques fondamentales. Analyse fonctionnelle* (66 p.) étudie en tant que « communication d'information hautement spécifique » la production des anticorps en immunologie et la transmission des caractères en génétique.

— La section 3 enfin *Bio-systèmes* (72 p.) groupe des essais d'application de la théorie à des systèmes entiers donc infiniment plus complexes.

Dans une pareille tentative de repenser en termes neufs des connaissances aussi variées, on peut distinguer deux phases : comprendre mieux les phénomènes connus, puis en prévoir de nouveaux. Nous assistons à de grands progrès dans la première phase. L'ouvrage présente la question au moment où les considérations théoriques sont suffisamment avancées pour justifier l'expérimentation. Nul doute qu'il n'encourage plus d'un chercheur à explorer ces nouvelles perspectives.

Marc Julia.

The structures and reactions of the aromatic compounds, par G. M. Bagder, 1 vol. relié, 440 pages. Prix : 63 S. Cambridge University Press, 1954.

C'est avec infiniment de plaisir que les chimistes organiciens liront le livre que G. M. Badger vient de faire paraître sur la structure et les réactions des composés aromatiques. Dans un célèbre mémoire paru en 1865 au *Bulletin de la Société Chimique de France*, A. Kekulé avait été « conduit à admettre qu'il y a dans toutes les substances aromatiques *un espèce de noyau formé* de six atomes de carbone ». Depuis cette époque, les problèmes des structures des composés aromatiques, de leurs propriétés et de leurs réactions n'ont pas manqué d'intriguer les chimistes et de susciter un grand nombre de travaux originaux. Ce n'est guère que depuis une vingtaine d'années que le caractère aromatique est mieux compris principalement par la notion de mésomérie provenant de l'application de la théorie mathématique de la mécanique quantique.

L'auteur, qui a contribué à étendre nos connaissances dans ce domaine, a rassemblé tous les faits expérimentaux et les diverses tentatives d'explications tant pour les propriétés caractéristiques des composés aromatiques que pour leurs mécanismes de réaction. Le sujet a déjà été maintes fois traité dans des chapitres de différents ouvrages, mais le mérite du présent livre provient de ce qu'il ne traite que de cette question, qu'il s'appuie sur un grand nombre d'exemples détaillés et qu'il est présenté avec une grande clarté.

Les deux premiers chapitres traitent du benzène : l'auteur pose le problème, donne les faits expérimentaux, puis donne la solution théorique par l'application de la mécanique ondulatoire et définit ainsi le terme « aromatique ». Le chapitre III étudie les propriétés particulières des composés aromatiques que l'on trouve non seulement dans les hydrocarbures *benzénoïdes*, mais aussi dans des composés *non benzénoïdes* (dérivés du cyclobutadiène, du cyclopentadiène, du cyclo-octatétraène, azulène, ... tropolone), ainsi que dans certains composés hétérocycliques à 5 ou 6 atomes. Le chapitre IV se rapporte aux réactions d'addition et le chapitre V à la « double liaison » aromatique. Les chapitres VI et VII envisagent successivement les effets, des substituants et les réactions de substitution. Le chapitre VIII est consacré à la réaction de Diels-Alder. Le chapitre IX est un résumé de nos connaissances sur la photoxydation et la photodimérisation, phénomène important dans les séries anthracénique et naphtacénique. Le chapitre X se rapporte aux spectres d'absorption et de fluorescence des composés aromatiques. Le chapitre XI est réservé à l'activité optique dans les composés aromatiques (stéréochimie des composés présentant un empêchement à la libre rotation).

A. Willemart.

Les constantes physiques des composés organiques cristallisés, par J. Timmermans. Un volume de 558 pages, avec 80 figures (16 × 24). Prix : 5 200 fr. Masson, 1954.

Un livre très original dû à la grande compétence du Professeur Timmermans est présenté par la Maison d'Edition Masson.

Voici un extrait de la préface de cet ouvrage :

Depuis les premiers essais de Kopp, entrepris il y a un siècle, pour l'étude des régularités que présentent les constantes physiques des composés organiques, ce domaine de la stœchiométrie a pris un énorme développement, mais la plupart des travaux se rapportent à l'étude des propriétés des fluides. C'est que la stœchiométrie des cristaux n'a pu faire de réels progrès qu'une fois établie, à une époque récente, la constitution intime des cristaux.

Celle-ci s'est révélée comme plus simple que celle des fluides; dans le réseau cristallin, la répartition régulière des atomes entraîne nécessairement une configuration identique pour toutes les molécules, configuration se reproduisant sans changement, d'une extrémité du cristal à l'autre. C'est ce que l'Auteur a appelé le principe de la structure ou plutôt de la *configuration privilegiée* (1935) à l'état cristallin : la symétrie du réseau vient en quelque sorte superposer son action aux conditions posées par la configuration de la molécule elle-même, ce qui a pour résultat de compliquer le problème, bien que la structure des cristaux soit plus simple que celle des fluides; un nouveau chapitre de la stéréochimie est offert ainsi à la curiosité des chercheurs.

Quant à la difficulté que présente l'interprétation des phénomènes de fusion, elle provient en outre du fait qu'à cette température, les phases fluides et les phases cristallines se trouvent en équilibre les unes avec les autres : les problèmes posés par la stœchiométrie des fluides viennent s'ajouter à ceux qu'avait posés la stœchiométrie des cristaux.

L'introduction présente l'historique du développement de ce genre d'études sur les composés organiques cristallisés, ainsi qu'une revue critique générale des sources et des méthodes expérimentales,

La première partie étudie les composés organiques solides en tant que cristaux, c'est-à-dire l'état actuel des connaissances sur la grandeur moléculaire des composés organiques au sein des cristaux, le principe de la configuration privilégiée en général, l'examen de leur structure intime à l'aide des rayons X, et de leur forme extérieure dans ses rapports avec la morphotropie, l'isomorphisme et le polymorphisme; puis est développée l'étude des propriétés physiques des substances organiques cristallisées considérées comme

substances solides, c'est-à-dire l'examen de la chaleur spécifique, de la constante diélectrique, de la densité, de la plasticité, des propriétés électromagnétiques, etc.

La seconde partie de l'ouvrage traite des rapports stœchiométriques de la température de fusion, étudiée sous la pression normale, avec la constitution et la configuration moléculaires.

Enfin la troisième partie est consacrée à la cinétique de la cristallisation (influence des germes sur l'apparition des cristaux et vitesse de cristallisation) et surtout à la thermodynamique de la fusion, c'est-à-dire à la discussion de l'équation de Clapeyron-Clausius dans ses rapports avec la valeur des différents facteurs physiques à considérer (influence de la pression extérieure sur la température de fusion, chaleur de fusion, volume de fusion).

P. I.

General Chemistry (Chimie générale), 2e édition, par Linus Pauling, 1 vol., 722 pages, 193 illustrations. W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1953. Prix : $ 6.

Le Professeur Linus Pauling, de l'Institut de Technologie de Californie, à qui l'on doit des travaux remarquables sur la méthode de la mésomérie, vient de faire paraître une deuxième édition de « General Chemistry » dont la première édition avait été traduite en français par le Professeur R. Paris.

Cette deuxième édition diffère très sensiblement de la première par l'introduction de nouveaux chapitres : chapitre III, sur l'électron et le noyau ; chapitre VIII, sur la théorie quantique et la structure moléculaire ; chapitre XXIV, sur la nature des métaux et des alliages ; chapitre XXIX, sur la biochimie.

Ce livre, destiné à l'enseignement dans les collèges, est une introduction à l'étude de la Chimie, traitant d'une façon très originale aussi bien la Chimie descriptive classique, que les théories chimiques les plus récentes. L'auteur n'hésite pas à présenter d'une manière aussi concise que possible, et en même temps très complète, les notions les plus modernes (résonnance, liaison hydrogène, fission nucléaire...).

Pour le Professeur Pauling, « chaque élève a maintenant entendu parler des atomes, et admet facilement qu'ils fassent partie de son univers : n'éclatent-ils pas dans la bombe atomique, et ne les lui montre-t-on pas jusque dans les journaux humoristiques ? ». Cette constatation permet à l'auteur de considérer dès le premier chapitre la structure atomique et moléculaire de la matière, puis, en développant la notion de liaison chimique, de montrer que les faits chimiques ne sont pas des phénomènes particuliers et difficiles à retenir pour

des élèves débutants, trop souvent rebutés par des catalogues de monographies.

De nombreux problèmes illustrent les différents chapitres et certains sont choisis d'une manière originale ; tel, par exemple, celui posé dès les premières pages, qui consiste à calculer par l'équation d'Einstein la variation de masse obtenue par la fission de 1 000 g. d'uranium dans l'explosion d'une bombe atomique.

Les chapitres théoriques (structure atomique et structure moléculaire, tableau périodique des éléments, valence et structure électronique, réactions d'oxydo-réduction, lois de l'électrolyse, propriétés des gaz, vitesses des réactions, équilibres chimiques, thermo-chimie, etc...) alternent avec des chapitres descriptifs (halogènes, azote, phosphore, arsenic, chrome et manganèse, fer, cobalt et nickel, platine, cuivre, zinc, gallium, germanium, etc...). Un court chapitre sur la Chimie organique précède celui sur la biochimie.

Tout l'exposé est abondamment illustré de modèles atomiques et cristallographiques et de schémas, présentés d'une manière très suggestive. On peut, en particulier, signaler la description succincte des procédés photographiques et du procédé Kodachrome de photographie en couleur.

On ne saurait trop recommander la lecture d'un tel livre, qui, par son caractère de nouveauté dans la présentation, entend prouver que la Chimie est « pleine de vie et de dynamisme ». Si la Chimie était enseignée d'une manière aussi attrayante dans notre enseignement secondaire, il n'est pas douteux qu'elle susciterait de nombreuses vocations.

A. W.

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie (Précis de Chimie physique), par Hermann Ulich, 6e-7e édition revue par Wilhelm Jost ; 1 vol. relié, xv-343 pages, 103 figures, *Dietrich Steinkopf*, édit., Darmstadt, 1954.

Ce petit ouvrage est destiné à permettre aux étudiants de langue allemande de saisir en quoi consiste, dans son ensemble, la chimie physique, quelles questions il est convenu de rassembler sous ce vocable, de les leur présenter tout à la fois sous une forme assez aisément accessible et avec un caractère suffisant de rigueur. Le succès rencontré par des éditions successives constitue la garantie que l'auteur avait réussi dans son entreprise.

La nouvelle édition demeure fidèle à l'esprit des précédentes, dont elle ne diffère guère au total, les modifications apportées ne concernant somme toute le plus souvent que des détails. Certaines seront particulièrement goûtées des lecteurs étrangers, plus spécialement la disparition de tous les symboles en caractères gothiques, remplacés

par les notations à peu près universellement adoptées. Les raisonnements thermodynamiques un peu désuets, basés sur la méthode des cycles, laissent place aux démonstrations plus élégantes que permet l'emploi systématique de la notion de potentiel chimique. Quelques transpositions ont été effectuées; ainsi toutes les questions relatives à l'électrochimie sont maintenant groupées et la photochimie se trouve plus à sa place avec la cinetique; les principes de la thermodynamique sont moins dispersés qu'auparavant. Quelques développements ont été ajoutés, comme sur le calcul des vitesses de réaction en valeur absolue ou les applications de la mécanique ondulatoire à la structure des molécules.

Cette réédition comprend cinq grands chapitres, Le premier, consacré aux différents états de la matière, s'est augmenté apparemment de plusieurs paragraphes; c'est que le premier principe est maintenant traité à part, venant couper en deux le traitement des propriétés des gaz parfaits, que de même les deuxième et troisième principes s'insèrent entre deux paragraphes réservés aux solides; rien n'est changé ensuite en ce qui concerne les gaz imparfaits, les liquides, les solutions et le bref aperçu sur les phénomènes de surface et les solutions colloïdales. Le deuxième chapitre est relatif aux équilibres chimiques ou physico-chimiques et l'on retrouve en particulier les nombreux exemples de calculs de constantes d'équilibre en systèmes gazeux homogènes ou hétérogènes L'électrochimie est rassemblée dans le chapitre III, équilibres électrolytiques, forces électromotrices, électrolyse, conductibilité et migration des ions, phénomènes de surtension. Le quatrième chapitre traite de la cinétique chimique, cinétique homogène, cinétique hétérogène et photochimie. Les forces chimiques et la structure de la matière font l'objet du dernier chapitre, structures du noyau ou de l'enveloppe électronique, liaison polaire, liaison non polaire et propriétés des molécules, liaison métallique, forces intermoléculaires.

On retrouve en fins de paragraphes des exercices et des renvois bibliographiques remis à jour. Le livre est excellemment édité; nul doute qu'il ne connaisse encore le meilleur accueil.

Guy Emschwiller.

Lehrbuch der Organischen Chemie *(Traité de Chimie organique)*, par le Professeur P. Karrer (Zurich), 12e édition mise à jour, 949 pages. Editeur : Georg Thieme, Verlag, Stuttgart, 1954. Prix cartonné D. M. 59,70.

Il n'est pas utile de présenter le Professeur P. Karrer. Ses travaux fondamentaux sur les caroténoïdes en général, sa contribution aux études sur l'isolement, sur la détermination de la constitution et sur

la synthèse de nombreuses vitamines (A, E, K, ...), lui ont fait attribuer le Prix Nobel de Chimie. De plus, comme le Professeur P. Karrer est aussi un pédagogue remarquable, les étudiants de l'Université de Zurich doivent se féliciter de pouvoir bénéficier de son enseignement.

Fort heureusement, le Professeur P. Karrer a élargi considérablement le nombre de ses auditeurs habituels, puisqu'il publia en 1927 un « Lehrbuch der Organischen Chemie » dont le succès fut considérable. Depuis cette date, douze éditions successives sont parues à la maison d'édition Georg Thieme à Stuttgart. De plus, des traductions ont été faites en diverses langues (anglaise, française, italienne et espagnole) et même une traduction en langue japonaise doit paraître prochainement. Il n'est donc pas exagéré de dire que c'est à un auditoire international que s'adresse le Professeur P. Karrer, ce qui, sans publicité tapageuse, constitue un record qu'il convient de signaler.

La douzième édition du « Karrer », qui vient de paraître en langue allemande, a été dans la plus grande partie refaite et complétée, en tenant compte des progrès réalisés et des plus récentes découvertes. Elle donne ainsi une vue d'ensemble sur les chapitres les plus essentiels de la Chimie organique en attirant tout particulièrement l'attention sur les substances les plus importantes du point de vue biologique ou physiologique. La mise à jour (début 1953) a imposé une réduction de certains chapitres pour permettre l'extension de certains autres. Ainsi, le chapitre sur le mécanisme des réactions a été considérablement augmenté pour permettre une étude critique des principales théories modernes. Le chapitre sur l'acétylène a largement bénéficié des travaux récents de Reppe. Les matières colorantes artificielles sont traitées dans les principaux chapitres où elles doivent être rattachées. De même les hauts polymères ne sont pas réunis dans un unique chapitre, car s'ils ont certaines propriétés physiques communes, ils diffèrent très nettement entre eux par leurs propriétés chimiques.

Au point de vue exposition, l'auteur s'en tient à la tradition, consacrée d'ailleurs par sa longue expérience de l'enseignement. Les nombreux composés organiques sont classés en composés aliphatiques, carbocycliques et hétérocycliques et, dans chacune de ces séries, une sous-classification envisage les composés à une ou plusieurs fonctions, chaque groupe fonctionnel étant considéré comme monovalent, divalent ou trivalent. Cette classification, qui ne se retrouve pas toujours dans beaucoup d'autres manuels de Chimie organique, apporte à l'ouvrage une grande clarté qui lui assure son succès.

Le livre se termine par une liste chronologique des principales découvertes effectuées en Chimie organique jusqu'à l'année 1951.

On peut regretter que l'éditeur n'ait pas cru devoir employer des caractères suffisamment gras pour différencier les sous-titres, ce qui nuit à la présentation. Ce léger défaut n'existe d'ailleurs pas dans les

traductions anglaises publiées par Elsevier, ni dans la traduction française des éditions du Griffon.

Le Professeur P. Karrer n'a rien négligé pour présenter les tout derniers progrès de la recherche scientifique, aussi doit-on considérer ce « Lehrbuch der organischen chemie » comme le guide le plus précieux et le plus sûr, tant pour les étudiants que pour les chimistes ; tous y trouveront une parfaite introduction aux théories modernes de la Chimie organique.

A. Willemart.

Methoden der Organischen Chemie, Houben Weyl, 4e édition complètement mise à jour par E. Muller (Tubingen) avec la collaboration de O. Bayer (Leverkusen), H. Meerwein (Marburg) et K. Ziegler (Mulheim).

Tome II : *Méthodes analytiques :* 1070 pages. Prix relié toile : 139 D. M. Editeur : Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Dans le numéro de mai-juin 1953 des *Annales de Chimie* (p. 498), nous avions signalé la parution d'une nouvelle édition des *Methoden der Organischen Chemie* de Houben-Weyl sous la direction de E. Muller avec la collaboration de O. Bayer, H. Meerwein et K. Ziegler.

Le tome II, qui est entièrement consacré à l'analyse organique, vient de paraître : il comprend 1070 pages et 252 illustrations. Une première partie est consacrée à l'analyse élémentaire qualitative et quantitative (248 pages) et à l'analyse fonctionnelle (466 pages). Une deuxième partie traite de l'analyse des gaz (68 pages), de la détermination des températures de fusion (et de solidification), des températures d'ébullition (et de condensation) (44 pages), de l'analyse thermique (40 pages), de l'analyse par chromatographie (40 pages) et de l'analyse des mélanges (76 pages).

Il est difficile de donner une idée précise des multiples et précieux renseignements que le chimiste organicien peut retirer de la consultation d'un tel ouvrage : la simple énumération des têtes des chapitres principaux montre la diversité des sujets traités, dont l'importance n'échappe à personne.

La partie concernant l'analyse qualitative élémentaire est assez développée : elle comprend la description des méthodes à l'échelle semi-micro, micro et même ultra-micro, méthodes qui ont, ces dernières années, détrônées les déterminations classiques de Liebig, de Dumas, de Kjeldahl, de Carius, de Baubigny, etc., en permettant de faire des analyses rapides avec de faibles prises d'essai. Ces dernières méthodes, qui ont permis le développement de la Chimie organique sont d'ailleurs décrites en fin de chapitre. Le dosage de

l'oxygène directement est décrit à l'échelle semi-micro suivant Schutze et à l'échelle micro suivant Unterzaucher. La méthode par hydrogénation due à Ter Meulen n'est que simplement rappelée.

Aux caractérisations qualitatives des éléments, les auteurs n'auraient-ils pu ajouter deux méthodes indiquées par Delépine : la recherche de l'azote après destruction sulfopermanganique (*Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 905) et celle des halogènes, du soufre, du sélénium, du phosphore, de l'arsenic, etc., par le manganite de potassium (*Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 685). Si nous en parlons, c'est que nous avons eu l'occasion de vérifier la rapidité, la commodité et la sûreté desdites méthodes, même entre les mains de débutants aux travaux pratiques de chimie.

Cette légère critique ne diminue nullement la haute valeur documentaire de cet ouvrage qui sera, sans nul doute, apprécié de tous les chimistes organiciens.

Comme il est coutume dans ces sortes de publications, l'auteur principal a fait appel à la collaboration de nombreux auteurs universitaires ou industriels ; qu'il soit permis de les citer tous : F. Arndt, G. Bahr, W. Bathe, R. Criegee, B. Eistert, F. Hein, H. Henecka, I. Henning, E. Heuser, F. Hornig, E. Van Hulle, J. Janecke, H. Kienitz, P. Kurtz, H. Meerwein, H. Piersiel, M. Quaedvlieg, H. Rheinboldt, H. Roth, A. Schoberl, F. Tettweiler, F. Turba, A. Wagner, Th. Wieland, F. Zinneke ; leur grande compétence est un sûr garant du succès mérité que rencontrera cet ouvrage.

A. W.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 9

	Pages
Titre du volume.	1
Indianones diarylées en 2 et dérivés phénomènes de transposition, par MICHEL VAILLANT	5
Contribution à l'étude des dérivés organiques du lithium, par JEANNE THIEC	51
Contribution à l'étude des relations entre structure et réactivité chimique des molécules organiques, par ODILON CHALVET. . .	97
Contribution à l'étude de la formation des sulfures, séléniures et tellurures de cuivre non stœchiométrique à partir d'une ou deux phases solides, par ROGER MOLÉ.	145
Etude dans la série du bis(phényléthynyl)-9,10 anthracène. Transpositions transannulaires, par GUY RIO	182
Empêchement stérique et chromatographie, par BERNARD GASTAMBIDE	257
Recherches sur quelques dérivés des Δ_2 dihydropyrannes ; passage aux alcools γ-éthyléniques et acétyléniques, par J.-C. MONTAIGNE	310
Utilisation des courbes de polarisation en chimie analytique, par JACQUES COURSIER	353
La synthèse de quelques N-dérivés de la valine contenant la liaison peptidique, par JEFFERSON W. DAVIS.	399
Recherches sur le chromanne et l'isochromanne. Synthèse des chromènes, par PIERRE MAITTE.	431
Etude de corps poreux et divisés. Contribution apportée par la méthode de diffusion des rayons X aux petits angles, par H. BRUSSET, B. LE RAT et M. MAKKI	477
Les réactions du sulfocyanogène en série acétylénique, par Mlle LIERMAIN	507
Etude des dérivés naturels de l'acide tartrique, par J. BARAUD. .	585
Etude de deux bistéroïdes isolés de la réaction de Salkowski du cholestérol, par JEAN CHOPIN.	605
Réactions de condensation du chloracétamide avec les esters β-cétoniques, par JACQUES CHAMPION	649
Etudes sur la série méthacrylique, par PAUL BIEBER	674
Livres nouveaux. 256, 350, 476,	710

* * *

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1954, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1896. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 3043. — 12-1954.

DATE DUE

UIC-REC'D MAR 06 '03

GAYLORD PRINTED IN U.S.A.

3 8198 303 253 189
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO